

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

---

FACULTAD DE QUIMICA

BIODEGRADACION DE COMPUESTOS TOXICOS  
EN UN PROCESO SBR CONTROLADO POR MEDIO  
DEL OXIGENO DISUELTO

**T E S I S**  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA**  
**( P R O C E S O S )**  
P R E S E N T A :  
**GABRIELA DEL ROCIO SOTO BARRAZA**

ASESOR: DR. GERMAN BUITRON MENDEZ



MEXICO, D. F.

2000



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Dr. Oscar Monroy Hermosillo

**Primer Vocal:** Dr. Jaime Moreno Pérez

**Secretario:** Dr. Rafael Herrera Nájera

**Primer Suplente:** Dr. Simón González Martínez

**Segundo Suplente:** Dra. María Teresa Orta Ledesma

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**COORDINACIÓN DE BIOPROCESOS AMBIENTALES**

**INSTITUTO DE INGENIERÍA**

**U.N.A.M.**

**ASESOR DEL TEMA:**

Dr. Germán Buitrón Méndez.

**SUSTENTANTE:**

I.Q Gabriela del Rocío Soto Barraza.

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Dr. Oscar Monroy Hermosillo

**Primer Vocal:** Dr. Jaime Moreno Pérez

**Secretario:** Dr. Rafael Herrera Nájera

**Primer Suplente:** Dr. Simón González Martínez

**Segundo Suplente:** Dra María Teresa Orta Ledesma

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**COORDINACIÓN DE BIOPROCESOS AMBIENTALES**

**INSTITUTO DE INGENIERÍA**

**U.N.A.M.**

**ASESOR DEL TEMA:**

Dr. Germán Buitrón Méndez.

**SUSTENTANTE:**

I.Q.Gabriela del Rocío Soto Barraza

## RESUMEN

Por la gran variación de flujo y concentración de contaminantes presentes en las aguas residuales industriales, actualmente los procesos de tratamiento presentan serias limitaciones en cuanto a eficiencias de remoción y requieren de grandes volúmenes de reactor para biodegradar los tóxicos. Ante esta problemática, el empleo de nuevos criterios de control en procesos biológicos puede aportar alentadores resultados. Sin embargo, es necesaria la medición en línea de la concentración de sustrato y biomasa para realizar el control de la planta; esto puede resultar difícil o costoso. En el presente trabajo se implementó una estrategia de control para automatizar reactores discontinuos secuenciales a través de la medición en línea del oxígeno disuelto.

Se usó un biorreactor de 7 l de volumen útil de operación para tratar agua sintética con 4-clorofenol y una mezcla de nutrientes. La etapa de reacción se controló utilizando las siguientes estrategias: (1) etapa de reacción a tiempos preestablecidos; (2) relación existente entre la concentración de oxígeno disuelto y la concentración de sustrato. Cuando la concentración de oxígeno disuelto llegó al mínimo, la etapa de reacción fue concluida y (3) el sustrato fue estimado a partir de la concentración de oxígeno disuelto. En esta parte el flujo de agua de entrada se controló para mantener la tasa de degradación en su valor máximo.

Los resultados obtenidos mostraron que fue factible la medición en línea de la concentración de 4-clorofenol a través de la concentración de oxígeno disuelto para controlar el sistema. Las estrategias (2) y (3) fueron las mejores ya que se lograron eficiencias de remoción del 99 % como 4-clorofenol, cargas orgánicas eliminadas máximas de 3.1 kg DQO/m<sup>3</sup>-d, tiempos de degradación inferiores a 1 h para una alimentación de 175 mg/l de 4-clorofenol, índice volumétrico de lodos menor a 60 ml/g y sólidos suspendidos volátiles en el efluente de 15 mg/l. También, la estrategia (3) fue capaz de manejar picos de concentración de 760 mg/l en agua de entrada. Globalmente con la estrategia (3) se logró tratar del 8 al 30 % más de volumen de agua en comparación a la estrategia (2) y 1300 % más con respecto a la estrategia usual (1).

*Con mucho cariño para mis padres:*

*Gracias por ser el motor de mi vida y el ejemplo a seguir.*

## AGRADECIMIENTOS

### **A mis hermanos**

Porque aunque no siempre lo demuestren sé que su cariño estará ahí siempre que lo necesite. Me alegro de tenerlos como hermanos porque son muy especiales para mí.

### **A mis tíos y primos**

Por haberme brindado su cariño, apoyo y consejo.

### **A la UNAM**

Por permitirme realizar los estudios de maestría.

### **A CONACyT y Fundación Telmex**

Por apoyarme con becas en los estudios de maestría y realización de esta tesis.

### **Al grupo de trabajo de Automatización y Bioprocesos del I.I.**

Por su valiosa ayuda en la realización de este proyecto.

### **Al Dr. Germán Buitrón Méndez**

Por sus apreciables consejos y apoyo como asesor.

Y en especial, a mis amigos por aceptarme como soy sin pretender cambiarme.

# ÍNDICE GENERAL

Índice de figuras	x
Índice de tablas	xiv
Nomenclatura	xv
INTRODUCCIÓN	xvii
OBJETIVOS	xix
HIPÓTESIS	xx
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	1
1.1. Tipos de tratamiento.....	2
1.2. Procesos biológicos.....	2
1.2.1. Tipos de tratamientos.....	2
1.2.2. Nutrientes.....	3
1.3. Reactor discontinuo secuencial.....	3
1.3.1. Descripción física.....	4
1.3.2. Descripción matemática.....	5
1.3.3. Descripción biológica.....	6
1.4. Respirimetría.....	7
1.5. Microorganismos que degradan 4-clorofenol.....	9
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA	12
2.1. Aclimatación del inóculo.....	12
2.1.1. Sistema piloto empleado... ..	12
2.1.2. Estrategia experimental .....	12
2.2. Automatización y control del proceso.....	14
2.2.1. Sistema piloto.....	14
2.2.2. Estrategia experimental .....	16
2.2.3. Estrategia SBR.....	16
2.2.4. Estrategia sub óptima.....	17
2.2.5. Estrategia de tiempo óptimo.....	18

2.2.5.1. Modelo del proceso.....	18
2.2.5.2. Consideraciones.....	18
2.2.5.3. Modelo matemático.....	19
2.2.5.4. Ley de control.....	21
2.2.5.5. Observador de estados.....	22
2.2.5.6. Programa.....	23
2.2.5.7. Determinación de los parámetros del modelo.....	25
2.2.5.7.1 Determinación de $\mu_m$ , $K_S$ y $K_I$ .....	25
2.2.5.7.2 Determinación de $Y_{X/S}$ .....	26
2.2.5.7.3 Determinación de $K_{La}$ .....	26
2.2.6. Estrategia alterna.....	27
2.3. Técnicas analíticas.....	27
2.3.1. Determinación de sustrato.....	27
2.3.2. Absorbancia.....	28
2.3.3. Estimación de biomasa.....	28
2.3.4. Índice volumétrico de lodos.....	28
2.3.5. Velocidad de sedimentación.....	28
2.4. Cálculo de las variables de proceso.....	29
2.4.1. Tiempo de ciclo.....	29
2.4.2. Carga orgánica eliminada y aplicada.....	30
2.4.3. Tasa de degradación específica y volumétrica.....	31
2.4.4. Tiempo de retención celular.....	32
<b>CAPÍTULO 3. ACLIMATACIÓN DEL INÓCULO</b> .....	<b>33</b>
3.1. Respirograma durante la aclimatación.....	33
3.2. Tiempos de degradación y de ciclo.....	35
3.3. Evolución de la biomasa.....	36
3.4. Cinéticas de aclimatación.....	38
3.5. Aparición del metabolito.....	39
3.6. Carga orgánica y tasa de degradación.....	40

CAPÍTULO 4. ESTRATEGIAS DE CONTROL	43
4.1. Estrategia SBR. ....	43
4.2. Estrategia sub óptima.....	44
4.2.1. Operación del reactor con estrategia sub óptima. ....	44
4.2.2. Parámetros del modelo.....	46
4.3. Estrategia de tiempo óptimo.....	49
4.3.1. Estrategia de tiempo óptimo a $S_{en} = 175$ mg/l de 4-CF..	49
4.3.2. Comparación de estrategia de tiempo óptimo con SBR a 24. . .	54
4.3.3. Estrategia de tiempo óptimo con $S_{en} = 350$ mg/l de 4-CF.....	56
4.3.4. Subestimación de parámetros.....	61
4.3.5. Sobrestimación de parámetros.....	62
4.4. Estrategia alterna.....	63
4.4.1. Operación a $S_{en} = 175$ mg/l de 4-CF.....	63
4.4.2. Estrategia alterna a $S_{en} = 350$ mg/l de 4-CF. ....	66
CAPÍTULO 5. PERTURBACIONES	70
5.1. Periodos de ayuno.....	70
5.2. Eliminación temporal de oxígeno en el sistema.....	72
5.3. Deficiencia de fósforo.....	73
5.4. Picos de concentración.....	75
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	80
BIBLIOGRAFÍA	82
ANEXO	85
A.1. Coeficientes del modelo durante la aclimatación... ..	85
A.2. Volumen de intercambio durante la aclimatación... ..	86
A.3. Parámetros del modelo matemático durante estrategias de control.....	86

## ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Esquema de un reactor por lotes secuenciales, SBR.....	4
1.2	Representación gráfica de un SBR.....	5
1.3	Vía de degradación del 4-clorofenol.....	11
2.1	Arreglo del equipo en aclimatación.....	13
2.2	Arreglo del equipo en estrategias de control.....	15
2.3	Cinética de actividad específica, oxígeno disuelto y sustrato.....	17
2.4	Ley de Haldane.....	21
2.5	Trayectoria óptima para las tres condiciones iniciales de $Q_{en}$ .....	22
2.6	Panel de control.....	23
2.7	Panel de visualización de datos.....	24
2.8	Algoritmo de control.....	25
2.9	Periodo de reaireación para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa.....	27
2.10	Desplazamiento de la interfase en función del tiempo de sedimentación.....	29
2.11	Evaluación de la velocidad de sedimentación.....	29
2.12	Respirograma que muestra los tiempos comprendidos dentro de un ciclo de operación.....	30
3.1	Respirograma durante aclimatación del inóculo en experimento 1.....	34
3.2	Cinéticas de degradación y respirograma del experimento 1.....	34
3.3	Tiempos de degradación en fase de aclimatación.....	35
3.4	Evolución de la biomasa durante la etapa de aclimatación.....	37
3.5	Cinéticas de degradación de sustrato durante la aclimatación de los lodos.....	39

3.6	Cinética de sustrato como 4-CF y de metabolito correspondiente al ciclo 20 del experimento 1 en fase de aclimatación.....	40
3.7	Carga orgánica tratada y tiempos de ciclo en función de los días de operación durante la aclimatación.....	40
3.8	Carga orgánica aplicada contra carga orgánica eliminada. ....	41
3.9	Tasa de degradación específica y volumétrica.....	42
3.10	Tiempos de ayuno en función de los días de operación durante la aclimatación.....	42
4.1	Recuperación en tiempos de degradación después de ciclos de 24 h con estrategia SBR .....	43
4.2	Tiempo de degradación y carga orgánica eliminada en estrategia sub óptima.....	44
4.3	Tasa de degradación específica y volumétrica para estrategia sub óptima.....	45
4.4	Evolución de la biomasa durante estrategia sub óptima.....	45
4.5	Velocidad de sedimentación en la recuperación de la actividad de la biomasa con estrategia sub óptima .....	46
4.6	Estimación del coeficiente de conversión biomasa/sustrato.....	47
4.7	Coefficiente de transferencia de masa en función del flujo de aire.....	48
4.8	Tiempos de degradación y carga orgánica eliminada en estrategia de tiempo óptimo con $S_{en} = 175$ mg/l de 4-CF... ..	50
4.9	Tasa de degradación específica y volumétrica en estrategia de tiempo óptimo.....	51
4.10	Eficiencia y carbono orgánico total en el efluente en estrategia de tiempo óptimo a $S_{en}=175$ mg/l de 4-CF.....	51
4.11	Cinéticas de degradación de 4-CF y respirograma correspondiente a estrategia de tiempo óptimo con $S_{en} = 175$ mg/l de 4-CF.....	52
4.12	Cinéticas de degradación de 4-clorofenol y carbono orgánico total (COT).. .	53

4.13	Características de la biomasa durante la estrategia de tiempo óptimo .....	54
4.14	Cinéticas de degradación y oxígeno disuelto con estrategia de tiempo óptimo.....	55
4.15	Cinéticas de degradación con estrategia SBR a 24 h.....	55
4.16	Tiempo de degradación y carga orgánica eliminada durante estrategia de tiempo óptimo con $S_{en} = 350$ mg/l de 4-CF.....	57
4.17	Tiempo de degradación y carga orgánica eliminada durante estrategia SBR a 12 h y $S_{en} = 350$ mg/l de 4-CF.....	57
4.18	Tasa de degradación específica y volumétrica para estrategia de tiempo óptimo a $S_{en} = 350$ mg/l de 4-CF.....	58
4.19	Cinéticas de degradación y oxígeno disuelto para estrategia de tiempo óptimo (A) y SBR a 12 h (B) con $S_{en} = 350$ mg 4-CF/l .....	59
4.20	Evolución de la biomasa para estrategia de tiempo óptimo y SBR a 12 h con $S_{en} = 350$ mg/l de 4-CF.....	60
4.21	Cinéticas de degradación cuando se subestiman los parámetros del modelo.....	61
4.22	Cinéticas con sobreestimación de los parámetros del modelo.....	62
4.23	Tiempos de degradación en experimento 1 con estrategia alterna a $S_{en} = 175$ mg/l de 4-CF.....	63
4.24	Tiempos de degradación en experimento 2 con estrategia alterna a $S_{en} = 175$ mg/l de 4-CF.....	64
4.25	Eficiencia de degradación de 4-CF y COT durante la estrategia alterna.....	65
4.26	Cinéticas de degradación para estrategia alterna .....	66
4.27	Tiempos de degradación en estrategia alterna a $S_{en} = 350$ mg/l de 4-CF.....	67
4.28	Cinéticas de degradación de 4-CF para estrategia alterna a $S_{en} = 350$ mg/l de 4-CF.....	69
5.1	Influencia del periodo de ayuno sobre el tiempo de degradación .....	70
5.2	Respirograma durante un periodo de ayuno de 13 h. ....	71

5.3	Respirogramas durante la eliminación temporal de aire en el reactor por 12 horas.....	72
5.4	Influencia de la deficiencia de fósforo en el medio sobre el tiempo de degradación.....	74
5.5	Cinética de degradación de 4-CF y COT del ciclo 3.....	74
5.6	Eficiencias de degradación de 4-clorofenol y COT durante operación con deficiencia de fósforo.....	75
5.7	Efectos de picos de concentración sobre el tiempo y porcentaje de degradación de 4-CF en SBR a 12 h.....	77
5.8	Cinéticas de degradación de ciclos anteriores, posteriores y durante un pico de concentración con estrategia SBR a 12 h.....	77
5.9	Evolución de la biomasa durante la operación SBR a 12 h con $S_{en} = 350$ mg/l de 4-CF y picos de concentración.....	78
5.10	Cinéticas de degradación de ciclos anteriores, posteriores y durante un pico de concentración con estrategia de tiempo óptimo.....	79
A.1	Volumen de intercambio en función del número de ciclos durante la etapa de aclimatación.....	86

## ÍNDICE DE TABLAS

1.1	Microorganismos capaces de degradar 4-clorofenol.....	10
2.1	Medio mineral en el seno del reactor.....	14
3.1	Características de la biomasa al inicio de la aclimatación.....	36
4.1	Valores calculados de los coeficientes de la ley de Haldane.....	48
4.2	Valores empleados de los coeficientes de la ley de Haldane.....	48
4.3	Variables de proceso de estrategia de tiempo óptimo y SBR a 24 h a $S_{en} = 175$ mg/l de 4-CF.....	56
4.4	Variables de proceso a $S_{en} = 350$ mg/l de 4-CF.....	58
4.5	Variables de proceso para estrategia alterna con $S_{en} = 175$ mg/l de 4-CF....	64
4.6	Características de la biomasa en estrategia alterna.....	65
4.7	Variables de proceso para estrategia alterna con $S_{en} = 350$ mg/l de 4-CF.....	68
5.1	Variables de proceso antes, durante y posteriores a un pico de concentración.....	79
A.1	Evaluación de los coeficientes del modelo en base a cinéticas de aclimatación del experimento 2.....	85
A.2	Evaluación de los coeficientes del modelo en base a cinéticas de aclimatación del experimento 3.....	85
A.3	Parámetros del modelo en estrategia de tiempo óptimo con $S_{en} = 175$ mg/l de 4-CF.....	87
A.4	Parámetros del modelo en estrategia de tiempo óptimo con $S_{en} = 350$ mg/l de 4-CF.....	88
A.5	Parámetros del modelo en estrategia alterna con $S_{en} = 175$ mg/l de 4-CF. ....	88
A.6	Parámetros del modelo en estrategia alterna con $S_{en} = 350$ mg/l de 4-CF ...	89

## NOMENCLATURA

b	tasa específica de respiración endógena de biomasa, $h^{-1}$
$B_{va}$	carga orgánica aplicada, $kg\ DQO/m^3-d$
$B_{ve}$	carga orgánica eliminada $kg\ DQO/m^3-d$
COT	carbono orgánico total
4-CF	4-clorofenol
$DBO_5$	demanda bioquímica de oxígeno. $mg/l$
DQO	demanda química de oxígeno. $mg/l$
E	estados del sistema
IVL	índice volumétrico de lodos, $ml/g$
$K_d$	tasa de mortandad de biomasa, $h^{-1}$
$K_i$	constante de inhibición, $mg/l$
$K_{La}$	coeficiente de transferencia de masa, $h^{-1}$
$K_S$	constante de afinidad, $mg/l$
$n_c$	número de ciclos por día
O	concentración de oxígeno disuelto en el agua del reactor, $mg/l$
$O_{en}$	concentración de oxígeno disuelto en el agua de entrada, $mg/l$
$O_s$	concentración de saturación de oxígeno, $mg/l$
$O_t$	concentración de oxígeno disuelto a un tiempo t, $mg/l$
OD	oxígeno disuelto
Q	flujo de agua, $l/h$
$Q_{en}$	flujo de entrada de agua, $l/h$
$Q_{sing}$	flujo de entrada de agua para que $S = S^*$ , $l/h$
$Q_{max}$	flujo máximo de entrada de agua, $l/h$
$q_x$	tasa de degradación específica, $mg\ 4-CF/g\ SSV-h$
$q_v$	tasa de degradación volumétrica, $mg\ 4-CF/l-h$
S	concentración de sustrato en el reactor, $mg\ 4-CF/l$
$S_{en}$	concentración de sustrato en el agua de entrada, $mg\ 4-CF/l$
$S_0$	concentración de sustrato en el reactor al inicio de la reacción, $mg\ 4-CF/l$

$S_{ei}$	concentración de sustrato en el agua de salida, mg 4-CF/l
$S^*$	concentración de sustrato correspondiente a $\mu^*$ , mg 4-CF/l
$S_c$	sustrato consumido en un ciclo, mg 4-CF/ciclo
CSTR	reactor continuo de tanque agitado
SBR	reactor discontinuo secuencial
RFP	reactor de flujo pistón
SST	sólidos suspendidos totales, mg/l
SSV	sólidos suspendidos volátiles, mg/l
$T_a$	tiempo de ayuno, h
$T_c$	tiempo de ciclo, h
$T_d$	tiempo de degradación, h
$T_{L1}$	tiempo de llenado, h
$T_m$	tiempo muerto, h
$T_r$	tiempo de reacción, h
$T_s$	tiempo de sedimentación, h
$T_v$	tiempo de vaciado, h
$V$	volumen de agua en el reactor, l
$V_{max}$	volumen máximo de agua en el reactor, l
$V_{INT}$	volumen de agua intercambiado, l
$V_p$	volumen purgado de biomasa en suspensión, l
$V_s$	velocidad de sedimentación, m/h
$X$	concentración de biomasa en el reactor, mg SSV/l
$Y_{X/S}$	coeficiente de conversión biomasa/sustrato, mg SSV/mg 4-CF
$Y_{X/O}$	coeficiente de conversión biomasa/oxígeno, mg SSV/mg OD
$\mu$	tasa de crecimiento específico de biomasa, $h^{-1}$
$\mu^*$	tasa máxima de crecimiento a $S^*$ , $h^{-1}$
$\mu_m$	tasa máxima de crecimiento específico, $h^{-1}$
$\theta_c$	tiempo de retención celular, días
$f$	factor de conversión a kg de DQO $m^{-3} d^{-1}$ de mg 4-CF $l^{-1} h^{-1}$ igual a 0.04
$\eta$	eficiencia de degradación, %

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, la contaminación ambiental es uno de los principales problemas a nivel mundial; por ello, las plantas de tratamiento de aguas residuales industriales deben cumplir con leyes ecológicas estrictas. Además, los costos de operación y producción cada día juegan un papel más importante en la economía de la planta por lo que es necesario implantar procesos de tratamiento eficaces con estrategias de control adecuadas. De ahí la necesidad de eficientar la operación de los procesos y ahorrar en volumen de reactor.

Para el tratamiento de estas aguas se pueden utilizar métodos biológicos en donde los microorganismos mineralizan el contaminante. Otros métodos como los físicos y químicos requieren gran cantidad de energía y únicamente remueven el contaminante.

A pesar de la importancia de eficientar estos procesos, existen limitantes porque las aguas residuales industriales presentan grandes fluctuaciones en contaminantes y en flujo. A esta situación se agrega la problemática de que gran parte de las plantas de tratamiento en continuo se diseñan considerando estado estable, lo cual propicia graves problemas operacionales, ya que generalmente funcionan en estado transitorio no controlado.

Una alternativa de diseño es el reactor discontinuo secuencial (SBR) el cual opera bajo una estrategia preestablecida periódica con régimen no estacionario. Se ha observado que este reactor presenta grandes ventajas para el tratamiento de compuestos tóxicos por el alto grado de control que se puede alcanzar sobre el desarrollo de los microorganismos.

Para automatizar un sistema SBR es necesario un efectivo monitoreo del contaminante, pero la medición en línea de las variables de proceso, tales como la concentración de sustrato y biomasa puede resultar costosa o difícil. Ante esta situación, en el presente trabajo se presenta como alternativa la medición en línea de la concentración de sustrato estimada a partir de la concentración de oxígeno disuelto para monitorear el comportamiento de la reacción y así implantar el control, para lo cual el trabajo se ha estructurado de la siguiente forma.

En el capítulo de generalidades se presentan los tipos y características de los procesos existentes para tratar aguas residuales industriales, las características de los procesos SBR y la importancia del empleo de la respirometría como herramienta de control. En el último apartado del capítulo están citados algunos microorganismos que degradan el compuesto tóxico empleado (4-clorofenol) y una vía metabólica de degradación.

Una vez establecido el marco teórico que sustenta la investigación, en el segundo capítulo se muestra la metodología empleada en el desarrollo experimental, el cual comprendió las etapas de aclimatación y la prueba de cuatro estrategias de control. Estas últimas fueron: SBR, sub óptima, tiempo óptimo y alterna. En la primera estrategia el tiempo de reacción es fijado de acuerdo a la experiencia del operador; en la sub óptima se utiliza la relación que existe entre el consumo de sustrato y la concentración de oxígeno disuelto, la etapa de reacción es concluida después de que el oxígeno disuelto llega al mínimo. La estrategia de tiempo óptimo se basa en la estimación de la concentración de sustrato a partir del oxígeno disuelto. Durante esta estrategia el flujo de agua de entrada se controló para mantener la tasa de degradación en un máximo. Por último, la estrategia alterna fue una forma de operación en donde se combinó la estrategia sub óptima y la de tiempo óptimo. En este capítulo se detallan las secuencias de cálculo de las variables de proceso utilizadas.

En el capítulo 3 (Aclimatación del inóculo) se presentan los resultados obtenidos durante la fase de aclimatación: evolución de los sólidos suspendidos volátiles, el índice volumétrico de lodos, las cargas orgánicas eliminadas, tasas de degradación así como las cinéticas de degradación.

En el capítulo 4 de estrategias de control se presenta el análisis de los resultados centrales divididos de acuerdo a la estrategia de control empleada y cada uno de ellos presenta los datos de las características de la biomasa, tiempos de degradación, cargas orgánicas eliminadas, tasas de degradación, eficiencias de remoción, entre otras variables

En las plantas de tratamiento de aguas existen perturbaciones que son difíciles de controlar y es importante conocer que es lo que ocurre cuando se presentan para minimizar su influencia. Algunas de estas perturbaciones son mostradas en el capítulo 5. en donde se aprecian: la influencia del periodo de ayuno, la falta de oxígeno, deficiencias de nutrientes como el fósforo y los aportes puntuales de picos de concentración

Por último, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones en donde se destaca que la respirometría fue una herramienta eficaz para el control de un reactor discontinuo secuencial.

Se presenta un anexo en donde se muestran tablas con los valores de los coeficientes calculados y empleados en el modelo matemático.

## OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es:

Estudiar la operación de un proceso SBR, utilizado para la degradación de compuestos tóxicos y controlado por la medición del oxígeno disuelto.

Para ello, se apoya en los siguientes objetivos particulares:

- \* Implantar la estrategia de tiempo óptimo;
- \* Establecer cual es la mejor estrategia de control;
- \* Analizar la influencia de picos de concentración en estrategias SBR y óptima;
- \* Introducir perturbaciones al sistema para observar la robustez del control.

## HIPÓTESIS

Empleando las estrategias de control sub óptima y de tiempo óptimo se mejorará y mantendrá la calidad del inóculo. Así mismo, se reducirá a un mínimo los tiempos de reacción y se incrementará el volumen de agua tratada.

## 1. GENERALIDADES

Antes de 1940 las plantas de procesos químicos eran operadas manualmente; con el incremento de la producción y costo de los equipos, aunado al desarrollo de procesos de más alto rendimiento, empezó a ser difícil operar sin la ayuda del control automático.

En los sesenta comienza a aplicarse el análisis dinámico y la teoría de control en los procesos químicos (Luyben, 1990). Sin embargo, hasta la fecha, aún no se ha logrado automatizar por completo las plantas de tratamiento de aguas, en particular aquellas que tratan aguas residuales industriales.

Las aguas residuales industriales se caracterizan por tener grandes fluctuaciones tanto en flujo como en concentración de contaminantes. A pesar que su comportamiento es de estado inestable, gran parte de las plantas se diseñan considerando un estado estacionario (Irvine et al, 1997), lo que ocasiona graves problemas operacionales.

Una alternativa de diseño son los reactores discontinuos secuenciales, los cuales operan bajo una estrategia preestablecida en forma periódica y con régimen no estacionario. Estos reactores presentan grandes ventajas para el tratamiento de agua con compuestos tóxicos ya que se puede lograr un alto grado de control sobre la selección de microorganismos tomando en cuenta que la degradación se realiza en función del tiempo y no del espacio como ocurre en los procesos continuos. De esta manera, si por ejemplo entra un choque de concentración se puede prolongar el tiempo de degradación.

Como se mencionó anteriormente, el monitoreo y control de plantas de tratamiento de aguas por métodos aerobios continuos no es muy común. Menos aún es la aplicación de estos procedimientos a los procesos discontinuos. En este trabajo se propone el uso de técnicas respirométricas para llevar un seguimiento de la evolución de la reacción y por ende automatizar estos reactores.

## **1.1 Tipos de tratamiento**

Los procesos de tratamiento de aguas residuales pueden ser químicos, físicos y biológicos. Generalmente se utilizan en forma combinada. Para el tratamiento de aguas residuales tóxicas de origen orgánico, los métodos más utilizados son: fisicoquímicos (incineración) y biológicos.

Los procesos fisicoquímicos, como la adsorción, son los más económicos para tratar aguas a bajas concentraciones (< 1 mg/l) de compuestos orgánicos. La incineración se emplea para sustancias semisólidas o con altas concentraciones (> 1 % en peso) y los procesos biológicos son una buena alternativa a medianas concentraciones (Scholze, 1988).

## **1.2 Procesos biológicos**

### **1.2.1 Tipos de tratamiento biológico**

El tratamiento biológico de las aguas residuales se lleva a cabo por una población mixta de microorganismos que utiliza como nutrientes sustancias que contaminan el agua (Winkler, 1994).

Estos tratamientos utilizan microorganismos que pueden ser aerobios o anaerobios. Los primeros requieren oxígeno libre disuelto para su crecimiento, y los segundos se desarrollan en ausencia de oxígeno. Si los microorganismos emplean el oxígeno combinado en los compuestos, el proceso es llamado anóxico. Los procesos pueden ser con cultivo en suspensión o de cultivo fijo.

El sustrato es la fuente de energía y puede ser de origen orgánico o inorgánico. El medio en el cual se realiza la biodegradación depende de las condiciones a las que están sometidos los microorganismos (temperatura, pH, presión osmótica, entre otros) (Wesley y Grau, 1992). Los microorganismos pueden recibir la fuente de energía y carbono de dos formas. La energía pueden tomarla de la luz (fotótrofos) o de compuestos inorgánicos (litoautótrofos, quimioautótrofos), mientras que el carbono lo pueden tomar del CO<sub>2</sub> (microorganismos autótrofos) o de compuestos orgánicos (microorganismos heterótrofos).

### 1.2.2 Nutrientes

Además del sustrato, se deberá disponer de cantidades adecuadas de nutrientes para que los microorganismos tengan un funcionamiento correcto. Diversos estudios indican que las bacterias están compuestas en un 80 % de agua y el resto, de materia seca; de la cual un 90 % es orgánica y el 10 % restante, inorgánica.

De los compuestos que conforman la porción inorgánica, se incluyen  $P_2O_5$  (50 %),  $SO_3$  (15 %),  $Na_2O$  (11 %),  $CaO$  (9 %),  $MgO$  (8 %) ,  $K_2O$  (6 %) y  $Fe_2O_3$  (1 %) (Metcalf y Eddy, 1991). El fósforo y el nitrógeno son los principales compuestos requeridos por los microorganismos. En menor cantidad requieren  $Mg^{++}$ ,  $PO_4^{=}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{=}$ ,  $HCO_3^-$ , y en trazas:  $Fe^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Mo^+$ ,  $V^{++}$ ,  $Co^{++}$ .

### 1.3 Reactor discontinuo secuencial

El reactor discontinuo secuencial, por sus siglas en inglés, SBR, es un sistema de cultivo mixto en suspensión y puede ser clasificado dentro de los sistemas de lodos activados. La diferencia principal entre ellos, es que el sistema convencional de lodos activados está orientado en el espacio, mientras que el SBR, en el tiempo y el espacio. El flujo de entrada, energía y volumen del tanque varían de acuerdo a una estrategia de operación periódica previamente determinada (Irvine y Ketchum, 1989).

Los reactores SBR están diseñados para operar bajo condiciones en estado no estacionario. La diferencia mayor entre un reactor de flujo continuo y un SBR, estriba en que éste último realiza mejor las etapas de aeración y sedimentación, por lo que con él, se puede tratar un amplio rango de volumen de influentes, mientras que el reactor continuo está diseñado para operar a flujo constante. En el reactor continuo el tiempo de retención hidráulico es fijo y en el SBR puede variarse.

Además, en este tipo de reactor los lodos generados presentan muy buenas propiedades de sedimentación, por lo que el influente puede alimentarse de forma controlada.

### 1.3.1 Descripción física

Las fases de operación de un proceso en lotes de lodos activados, son las siguientes. llenado, reacción, sedimentación, vaciado y tiempo muerto (figura 1.1).

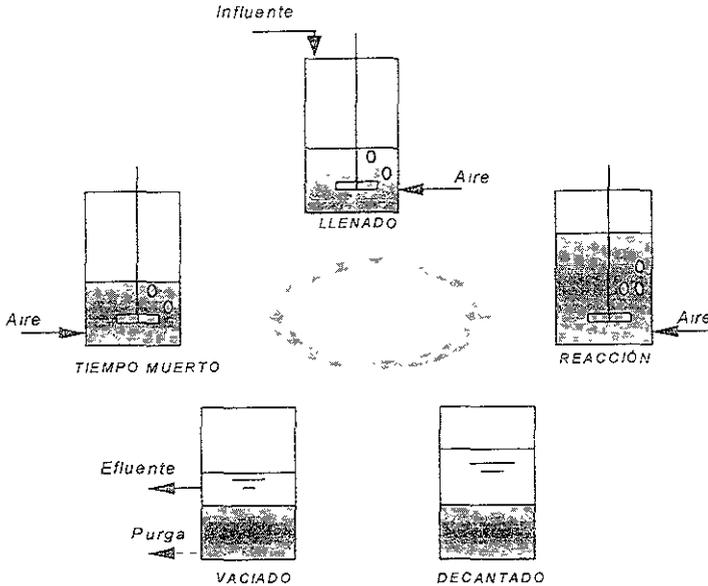


Figura 1.1. Esquema de un reactor por lotes secuenciales, SBR.

**Llenado.** Inicialmente el reactor tiene un volumen mínimo de agua y biomasa en alta concentración. El influente es alimentado de tal forma que existe una buena distribución entre los microorganismos y el sustrato que está entrando ya que durante la etapa, puede estar en funcionamiento la aeración y agitación.

**Reacción.** Aquí continua tanto la aeración como la agitación hasta completar la biodegradación del agua residual. El tiempo de reacción depende de cada caso y generalmente es determinado por una política preestablecida.

**Sedimentación.** Una vez que el sustrato ha sido degradado, el sistema de aeración y mezclado se interrumpen para permitir que los lodos sedimenten. Este periodo varía según las características específicas del reactor y de la sedimentabilidad de los flóculos.

**Vaciado.** Después de la sedimentación, en la parte superior del reactor queda el agua tratada (sobrenadante), la cual es retirada en esta fase. Puede ser necesario realizar purga de los lodos para mantener un tiempo de retención celular.

**Tiempo muerto.** Si el reactor es parte de una serie o en caso de no existir suficiente influente que amerite iniciar otro ciclo, es conveniente mantener un tiempo muerto.

### 1.3.2 Descripción matemática

Matemáticamente un sistema SBR se modela como un reactor de mezcla completa, CSTR seguido por uno de flujo pistón, RFP (Irvine y Ketchum, 1989). Un balance de masa en un reactor continuo:

$$\frac{dS_c}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (S_0 - S_c) - r(S_c) \quad (1.1)$$

En estado estacionario la ecuación 1.1 se transforma en  $V/Q = (S_0 - S_c)/r(S_c)$ . Así, el tiempo de retención hidráulico es el producto de  $(S_0 - S_c)$  y  $1/r(S_c)$ , representado por el área (a) de la figura 1.2. Por su parte, un balance de materia en estado estacionario en un RFP :

$$\frac{dS}{d(V/Q)} = -r(S) \quad S(0) = S_0 \quad (1.2)$$

La solución gráfica de la ecuación 1.2 es el área bajo la curva (b) de la fig. 1.2 así, el volumen mínimo está dado por CSTR/RFP (área c).

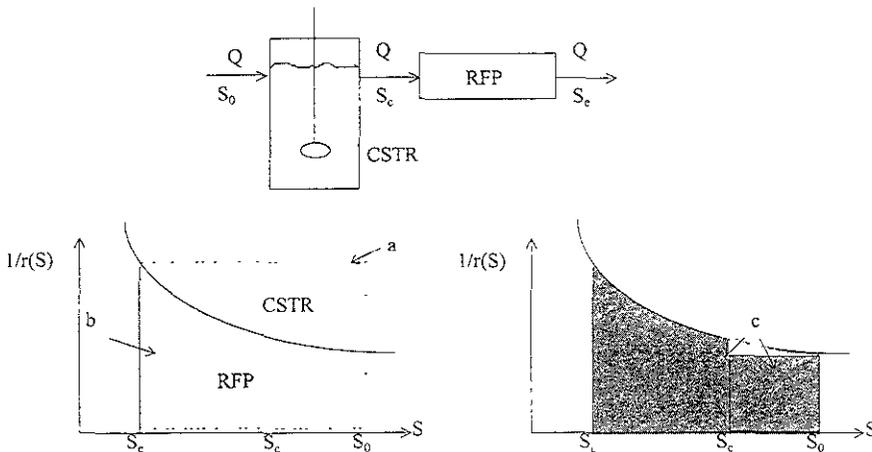


Figura 1.2. Representación gráfica de un SBR.

El sistema SBR es una imitación del sistema presentado en la figura 1.2 (área c), cuya configuración presenta las características de un reactor teóricamente ideal para el tratamiento de aguas (Bischoff, 1966). Durante la fase de llenado, el comportamiento del sistema es como el de un reactor de mezcla completa:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (S_0 - S) - r(S) \quad (1.3)$$

$$V = \int_0^t Q \cdot dt \quad (1.4)$$

Para un CSTR, el volumen en la ecuación (1.3) es una constante, sin embargo, en el SBR el límite superior de la ecuación (1.4) es el tiempo requerido para llenar el tanque.

Un balance de materia en la fase de reacción en un SBR es como un RFP con tiempo de retención hidráulica  $V/Q$ , remplazada por tiempo:

$$\frac{dS}{dt} = -r(S) \quad (1.5)$$

### 1.3.3 Descripción biológica

Para que el crecimiento de los microorganismos no se vea afectado en un sistema de lodos activados, se procura controlar el crecimiento bacteriano y la concentración de oxígeno disuelto en el reactor. Los reactores SBR presentan ventajas sobre los procesos continuos porque se afectan los siguientes parámetros:

- \* naturaleza del sustrato y variaciones del flujo de alimentación;
- \* velocidad de crecimiento microbiana en función del sustrato consumido;
- \* tiempo en el que los microorganismos están sujetos a condiciones aerobias, anóxicas e anaerobias;
- \* subproductos generados por el sistema.

El objetivo de los reactores SBR es manipular las condiciones de operación para mantener una adecuada distribución de la biomasa.

## 1.4 Respirometría

Aunque es factible sensar la concentración de sustrato o biomasa, realizar la medición de estas variables puede resultar costoso o laborioso en una planta de tratamiento. Por ello, se propone el empleo de la respirometría como una herramienta eficaz para controlar y automatizar un reactor aerobio.

En términos generales, en los procesos aerobios ocurren tres reacciones primordialmente: oxidación, síntesis y respiración endógena. Durante la oxidación, una fracción de la materia orgánica es oxidada por los microorganismos dando lugar a productos finales. En el proceso de síntesis los microorganismos utilizan la energía generada durante el proceso previo para producir nuevo tejido celular. Por último, la respiración endógena se lleva a cabo cuando no hay materia orgánica, por lo que los microorganismos serán utilizados para producir productos finales y obtener energía (Metcalf y Eddy, 1991).

Como se observa, los microorganismos requieren del oxígeno para realizar cada una de las fases del proceso de degradación de la materia orgánica:

### **Oxidación:**

Materia orgánica + O<sub>2</sub> + microorganismos → CO<sub>2</sub> + productos finales + energía

### **Síntesis:**

materia orgánica + O<sub>2</sub> + microorganismos + energía → nuevos microorganismos

### **Respiración endógena:**

microorganismos + O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + energía

De acuerdo a la estequiometría de las reacciones anteriores, conforme se va degradando la materia orgánica o sustrato se consume oxígeno, es por esto que la velocidad de respiración ha sido considerada un importante indicador de las condiciones del proceso desde el empleo de los lodos activados. Por ello, los esfuerzos se han encaminado a la medición de esta variable (Spanjers et al, 1998).

Antes de 1960 la determinación de la DBO era una técnica muy empleada y la respirometría sólo una alternativa. Sin embargo, como la DBO requiere de varios días de estimación, sería difícil utilizarla como variable de control, no así el consumo de oxígeno: el cual está directamente asociado con el crecimiento de la biomasa y la remoción del sustrato. Además, es fácilmente monitoreado y medido, lo cual generó gran interés en aplicar esta técnica para los procesos de control (Spanjers et al, 1993).

La respirometría es la medición del consumo de oxígeno por los microorganismos; además, es una técnica muy utilizada para el modelado y operación de procesos de lodos activados. En términos bioquímicos la respiración es el proceso metabólico generador de energía en el cual compuestos orgánicos o inorgánicos sirven como donadores de electrones y compuestos inorgánicos como el  $O_2$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$  y  $SO_4^-$  sirven como el principal aceptor de electrones; si el  $O_2$  es el aceptor, la respiración es aerobia (Spanjers et al, 1998).

Para medir la respiración se utilizan respirómetros basados en la medición de la velocidad a la cual la biomasa consume el oxígeno disuelto (OD) de la fase líquida. Esto puede ser midiendo directamente el OD o indirectamente por la medición del oxígeno gaseoso. Actualmente se utilizan mediciones electroquímicas de OD basadas en el principio de la célula de Clark (Spanjers et al, 1998).

Un balance de oxígeno en un reactor de lodos activados con igual flujo de entrada y salida a volumen constante, está dado por la ecuación 1.6:

$$\frac{d(O)}{dt} = \frac{Q_{en}}{V} (O_{en} - O) + K_{la} (O_s - O) - r \quad (1.6)$$

Donde:

$O$  : concentración de oxígeno disuelto en el agua del reactor, mg/l

$O_{en}$  : flujo de entrada de oxígeno, mg/l

$O_s$  : concentración de saturación de oxígeno, mg/l

$Q_{en}$  : flujo de entrada de agua, l/h

$V$  : volumen de agua en el reactor, l

$K_{La}$ : coeficiente de transferencia de masa,  $h^{-1}$

$r$ : velocidad de respiración,  $mg/l-h$

Donde el primer término del lado derecho de la ec 1.6 representa el flujo de OD, el segundo describe la transferencia de masa de oxígeno de la fase gas a la fase líquida y el último término es la velocidad de respiración que está en función de la respiración endógena y el consumo de sustrato.

### **1.5 Microorganismos que degradan 4-clorofenol**

Los clorofenoles son compuestos altamente utilizados en la industria química, ya sea como intermediarios en la síntesis de agroquímicos, colorantes, productos farmacéuticos o directamente en formulaciones (Kirk, 1994), además una gran cantidad se producen durante el blanqueado de la pulpa del papel (Hägglom y Valo Risto, 1994).

Su toxicidad en orden de mayor a menor grado es, tetraclorofenol > monoclorofenol > diclorofenol > triclorofenol (Hägglom y Valo Risto, 1994) y el límite de emisión establecido según la World Health Organization (Salvato, 1992) es de 0.1 ppm ya que el 4-clorofenol (4-CF) produce irritación en nariz, ojos, vías respiratorias y en la piel de los humanos.

La degradación de clorofenoles en el medio ambiente puede ser lenta, sin embargo, es posible aislar microorganismos capaces de utilizarlos como fuente de carbono y energía. Varias bacterias aeróbicas y hongos que degradan 4-CF han sido aisladas (tabla 1.1).

Las bacterias aeróbicas primeramente oxidan el clorofenol a clorocatecol por una hidroxilasa con eliminación del cloro sustituyente, después rompen el anillo benzénico. (Hägglom y Valo Risto, 1994). El punto crítico es en el mecanismo de degradación del catecol, pues se ha visto que la hidroxilación inicial de clorofenoles es menos específica. Varias bacterias degradan los clorofenoles, pero el clorocatecol formado no es degradado. Una vía de degradación puede apreciarse en la figura 1.3.

Tabla 1 ! Microorganismos capaces de degradar 4-clorofenol.

Microorganismo	Mecanismo	Referencia
<u>Bacterias:</u>		
<i>Rhodococcus sp. strains An117 y An213</i>	A	Ihn et al (1989)
<i>Rhodococcus erythropolis Icp</i>	A	Gorlatov et al (1989)
<i>Azotobacter chroococcum strain MSBI</i>	A	Balajee y Mahadevan (1990)
<i>Arthrobacter sp.</i>	-	Kramer y Kory (1992)
<i>Alcaligenes sp. strain A7-2</i>	A	Schwieen y Schmidt (1982)
<i>Mycobacterium sp.</i>	-	Buitrón et al (1998)
<i>Pseudomonas putida Pp64</i>	B	Sáez et al (1991)
<i>Aeromonas sp.</i>	-	Buitrón et al (1998)
<i>Alcaligenes eutrophus</i>	B	Hill et al (1996)
<i>Pseudomonas sp.</i>	-	Buitrón et al (1998)
<i>Flavomonas oryzihabitans</i>	-	Buitrón et al (1998)
<i>Pseudomonas pickettiil strain</i>	A	Fava et al (1995)
<i>Chryseomonas luteola</i>	-	Buitrón et al (1998)
<u>Hongos:</u>		
<i>Candida tropicalis</i>	A	Ivolov et al (1983)
<i>Candida maltosa</i>	A	Polnish et al (1992)
<i>Penicillium frequentans Bi 7/2</i>	A	Hofrichter et al (1993,94)

A→ hidroxilación a clorocatecol con deshalogenación de anillo benzénico;

B → el 4-CF se utiliza como cometabolito;

- → no reportado.

Por lo general, los clorocatecoles son mineralizados por un rompimiento orto en el anillo; en contraste, los metil catecoles por un rompimiento meta. El efecto inductivo del cloro sustituyente podría favorecer la formación del anión fenolato en la posición orto y el grupo metil podría desestabilizarlo (Riegert et al, 1998). Si los efectos inductivos y/o de resonancia del cloro comparado con el alquil, fuesen los responsables de la dirección en la fisión del anillo, no sería claro porque se presenta el rompimiento en meta.

La teoría al respecto es de que en muchas dioxigenasas extradióles (meta) un impedimento estérico impide que el sustrato en una posición en el sitio activo, permita la división en orto; esta interpretación fue soportada con modelaciones experimentales en donde se generan enzimas para aceptar el metabolito como sustrato pero con algunos cambios en los aminoácidos de la célula (Riegert et al, 1998).

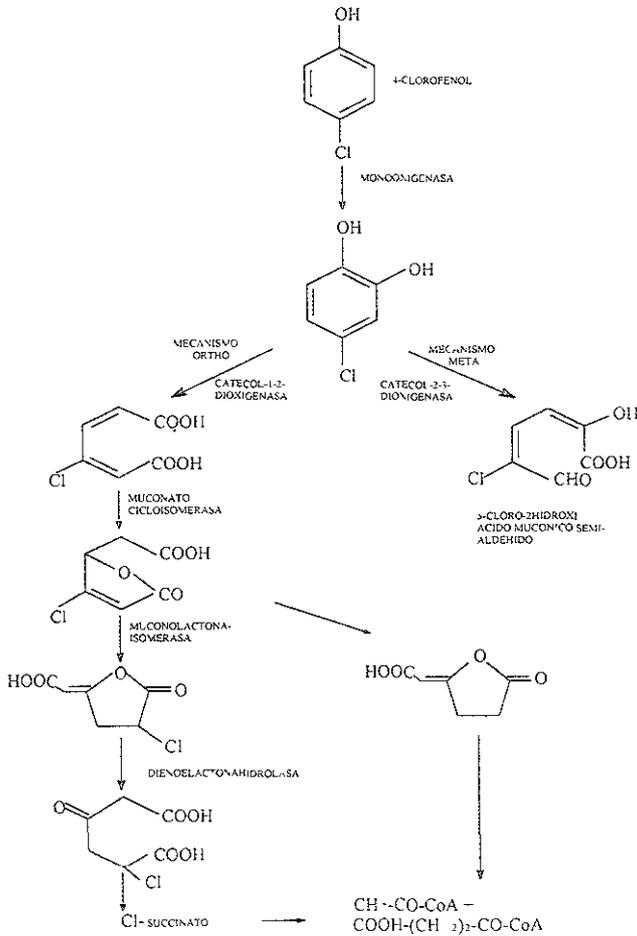


Figura 1.3 Vía de degradación aerobia del 4-clorofenol, Parson 1990.

## 2. METODOLOGÍA

El desarrollo experimental se realizó en dos etapas, la primera consistió en la aclimatación del inóculo. En la segunda se exploraron diferentes estrategias de control. En este capítulo se describen detalladamente ambas fases experimentales.

### 2.1 Aclimatación del inóculo

#### 2.1.1 Sistema piloto empleado

Durante la etapa de aclimatación el sistema piloto estuvo constituido por un reactor por lotes secuencial, SBR, cuyas etapas son: llenado, reacción, decantado, vaciado y tiempo muerto. El reactor empleado fue de acrílico equipado con un agitador y dos difusores de piedra porosa. Para mantener la temperatura en  $20 \pm 2$  °C el reactor fue cubierto por una chaqueta en cuyo interior fluyó agua.

Para controlar el flujo de aire al reactor se utilizó una válvula solenoide (marca SMC, modelo VXD2142) y el control de flujo se realizó por medio de una válvula reguladora de presión seguida de un rotámetro.

Se emplearon dos bombas peristálticas (Masterflex modelo 7523-20) para el sistema de llenado y vaciado, las cuales se conectaron a un timer (ChronTrol XT), el cual sirvió para controlar el proceso (figura 2.1). El tiempo de reacción se determinó midiendo la concentración de 4-clorofenol experimentalmente.

#### 2.1.2 Estrategia experimental

Durante la etapa de aclimatación se inoculó el reactor con un volumen de 7 l de lodos activados provenientes del tanque de aireación de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales con concentración de 1500-2000 mg/l de sólidos suspendidos volátiles (SSV).

Para eliminar el sustrato que traían consigo los lodos activados de la planta de tratamiento se cribaron y airearon durante 2 h. Posteriormente, los lodos se sedimentaron hasta tener una concentración cercana a 2500 mg/l SSV que fue la inoculada al reactor.

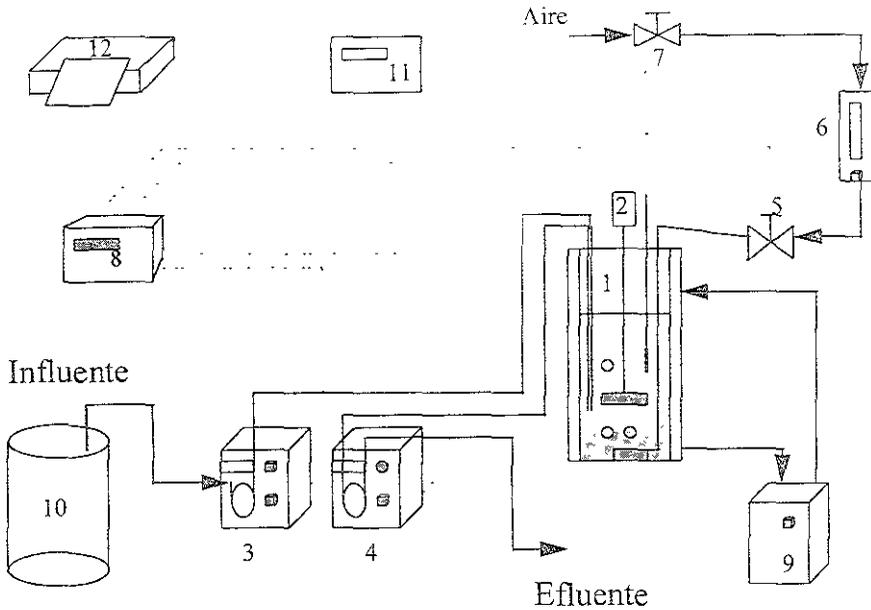


Figura 2.1. Arreglo del equipo en aclimatación. Reactor (1), agitador (2), bomba de llenado (3), bomba de vaciado (4), válvula solenoide (5), rotámetro (6), válvula de presión (7), timer (8), calentador (9), tanque de alimentación (10), medidor de oxígeno (11), graficador (12).

La fuente de carbono empleada por los microorganismos consistió en 4-clorofenol (4-CF) de grado analítico con una concentración inicial de 50 mg/l. Al obtenerse tiempos de reacción inferiores a 2 h, la concentración se incrementó a 100 mg /l.

Para el correcto funcionamiento del sistema fue necesario disponer de nutrientes, nitrógeno, fósforo y oligoelementos (AFNOR, 1985); los cuales fueron provistos por el medio. En la tabla 2.1 se enlistan los nutrientes utilizados en el seno del reactor

Debido a la poca sedimentabilidad que presentaron los lodos activados iniciales en los primeros ciclos no se intercambiaba volumen de agua y la fuente de carbono fue alimentada directamente. El volumen de intercambio de agua fue de 0 - 60 % del volumen de operación del reactor.

Tabla 2.i Medio mineral en el seno del reactor.

Compuesto	Concentración, mg/l	Compuesto	Concentración, mg/l
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	15-26	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.26-6.4
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	19-33	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.17-4.3
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	38-67	$\text{H}_3\text{BO}_3$	0.33-8.2
$\text{NH}_4\text{Cl}$	4.3-8	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.24-6
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.13-3.2	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	0.2-5
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.21-5.2	EDTA	0.32-8

Durante la aclimatación, los flujos de aire empleados fueron de 0.3 - 1.0 l/min y la medición del oxígeno disuelto (OD) se empleó para monitorear el comportamiento de la reacción, para lo cual se utilizó un oxímetro (modelo YSI 058) acoplado a un graficador (modelo D-1052) donde se obtuvo el respirograma correspondiente.

## 2.2 Automatización y control del proceso

### 2.2.1 Sistema piloto

El sistema piloto estuvo constituido por un reactor por lotes secuencial controlado a través de la medición del oxígeno disuelto. Utilizando técnicas respirométricas para medir en línea la concentración de oxígeno disuelto se pudo estimar la concentración de sustrato y así controlar la etapa de reacción.

La concentración de oxígeno disuelto dentro del reactor fue medida empleando un oxímetro YSI 058, el cual se conectó a una tarjeta de adquisición de datos dSPACE DS1102. Con ello, la computadora ejecutó un algoritmo de control diseñado en MATLAB.

Se utilizó un reactor de acrílico con capacidad máxima de 8.5 l equipado con un agitador y dos difusores de piedra colocados en la parte inferior del reactor cuyo objetivo fue airear el agua. El reactor fue cubierto por una chaqueta por cuyo interior fluyó agua para mantener la temperatura en un rango de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Como equipo auxiliar se empleó una válvula solenoide (marca SMC, modelo VXD2142 ) para controlar la alimentación de oxígeno al reactor. El control de flujo se realizó a través de un regulador de presión seguido de un rotámetro.

Para el sistema de llenado y vaciado se emplearon dos bombas peristálticas de flujo variable (Masterflex modelo 7523-20) con capacidad máxima y mínima de 1750 y 5 ml/min. respectivamente. En la figura 2.2 se aprecia el arreglo del equipo.

Con el fin de evitar que las fallas eléctricas afectaran el sistema, se colocó un No Break Tripp Lite modelo Omnismart-2200PNP al cual se conectaron todos los equipos

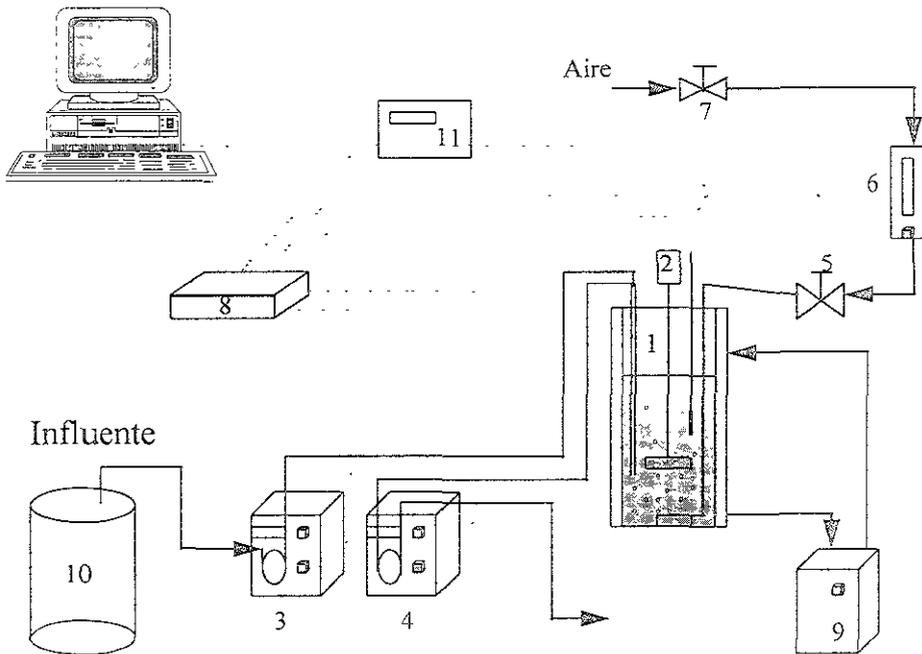


Figura 2.2. Arreglo del equipo en estrategias de control. Reactor (1), agitador (2), bomba de llenado (3), bomba de vaciado (4), válvula solenoide (5), rotámetro (6), válvula de presión (7), tarjeta de adquisición de datos (8), calentador (9), tanque de alimentación (10), medidor de oxígeno (11).

### **2.2.2 Estrategia experimental**

Una vez que los microorganismos fueron aclimatados, el proceso se controló sin necesidad de medir la concentración de sustrato para determinar el final de la reacción, pues la concentración de oxígeno disuelto indicó el final de ésta.

Las concentraciones utilizadas fueron de 100 y 200 mg/l de 4-CF y un volumen de intercambio de agua del 60 %; el medio nutritivo está dado en la tabla 2.1. De forma puntual se usaron algunos picos de concentración de 300, 400 y 500 mg/l 4-CF. El consumo de oxígeno fue de 1- 2 l/min y la concentración de lodos de 2500-3500 mg/l de SSV.

En el presente trabajo se implantaron diversas estrategias de control: SBR, sub óptima, alterna y de tiempo óptimo. A continuación se describe cada una de ellas.

### **2.2.3 Estrategia SBR**

La estrategia SBR consistió en llenar el reactor lo más rápido posible y esperar un largo periodo de tiempo para garantizar el consumo de sustrato. La etapa de reacción en este caso puede ser tan larga que ocasione periodo de ayuno. Generalmente, se opera en ciclos de 24 horas.

La concentración en la alimentación fue de 175 mg/l de 4-CF para tener una concentración inicial en el interior del reactor de 100 mg/l de 4-CF. Se fijó el tiempo de ciclo en  $4.4 \pm 1$  h, con tiempo de sedimentación en 0.5 h, de llenado 5 min y sin tiempo muerto. Aunque se monitoreó el consumo de oxígeno disuelto, no se utilizó como herramienta de control, sólo se empleó para observar la evolución de los respirogramas.

El experimento se realizó después de operar el sistema en ciclos de 24 h durante un periodo de 23 días.

### 2.2.4 Estrategia sub óptima

En la estrategia sub óptima se llenó el reactor a su volumen máximo de operación utilizando el mayor flujo de agua posible, midiendo la concentración de oxígeno disuelto (OD) en el reactor se determinó el tiempo de degradación. Cuando el oxígeno disuelto llegó a la saturación después de pasar por el mínimo, el algoritmo de control automáticamente detuvo la reacción, iniciando la siguiente etapa del proceso.

Utilizando técnicas respirométricas se puede conocer el final de la reacción y por tanto, controlar el sistema evitándose periodos de ayuno que tanto afectan a la actividad microbiana (Buitrón y Torres, 1998). En la figura 2.3 se aprecia como en la mínima concentración de oxígeno disuelto la degradación es superior al 90 % de 4-clorofenol y la actividad es máxima (Mendoza y Buitrón, 1998).

Como alimentación se utilizó agua sintética con una mezcla de nutrientes y 175 mg/l de 4-CF, para tener una concentración inicial en el reactor de 100 mg/l de 4-CF, los flujos de aire fueron de 1.5 - 2 l/min.

Dado que existe una relación estrecha entre el sustrato y el consumo de oxígeno se pudo implantar la estrategia sub óptima.

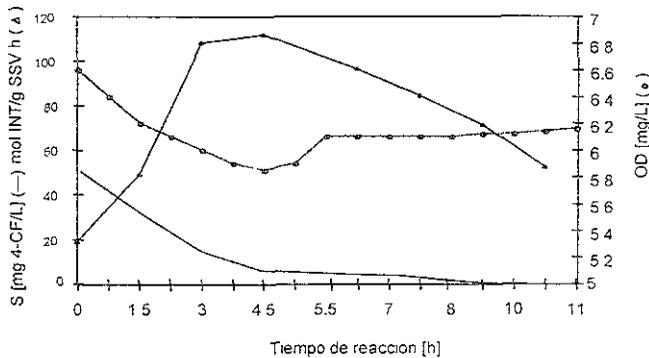


Figura 2.3. Cinética de actividad específica, oxígeno disuelto y sustrato (Mendoza y Buitrón, 1998)

### **2.2.5 Estrategia de tiempo óptimo**

Una alternativa mejor se obtuvo utilizando la estrategia de tiempo óptimo en donde, con técnicas de optimización dinámica que consisten en regular el flujo de agua de entrada para mantener la concentración de sustrato dentro del reactor en un valor donde la tasa de crecimiento fuese máxima, se minimizó el tiempo de degradación. Con la medición del oxígeno y un modelo que estimó los demás estados del sistema (concentración de sustrato, biomasa, volumen), se determinó el final de la reacción. Así, con esta estrategia, se evitaron altas concentraciones y periodos de ayuno.

Se utilizaron concentraciones de alimentación de 175 y 350 mg/l de 4-CF, con un volumen de reactor de 7 y 6 l respectivamente. Ambos con un volumen de intercambio del 60 % y temperatura constante de  $20 \pm 2$  °C.

#### ***2.2.5.1 Modelo del proceso***

Para establecer el control del reactor, fue necesario disponer de un modelo matemático que describiera los fenómenos físicos de forma satisfactoria; para los intereses del presente trabajo, fue suficiente con la modelación de las fases de llenado y reacción. El modelo planteado fue un balance de masa para cada estado del sistema: volumen, concentración de OD, biomasa y sustrato.

Con el control del reactor se eliminaron los tiempos de ayuno y la inhibición de la biomasa ante altas concentraciones de sustrato.

#### ***2.2.5.2 Consideraciones***

Se propuso un modelo matemático para las fases de llenado y reacción de un reactor SBR, bajo las siguientes consideraciones (Moreno y Buitrón, 1998):

i.- Se considera que existe mezclado perfecto durante la etapa de llenado y reacción, por lo tanto, existe la misma concentración en cualquier punto del reactor.

ii.- Aunque la biomasa en el reactor es un consorcio de microorganismos con diversos comportamientos individuales, se supone biomasa homogénea, con las mismas características.

iii.- El modelo considera que se cuenta con un sustrato único y que la concentración del influente debe ser conocida.

iv.- Se considera que la concentración de oxígeno disuelto en el reactor es la suficiente de tal forma que la tasa de crecimiento no dependa de ella.

### 2.2.5.3 Modelo matemático

Bajo las consideraciones anteriores, las fases de llenado y reacción pueden ser descritas por las siguientes ecuaciones diferenciales, las cuales provienen de un balance de masa en el reactor:

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X - K_d \cdot X - X \cdot \frac{Q_{en}}{V} \quad (2.1)$$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_{x/s}} \cdot \mu \cdot X + (S_{en} - S) \cdot \frac{Q_{en}}{V} \quad (2.2)$$

$$\frac{dO}{dt} = -\frac{1}{Y_{x/o}} \cdot \mu \cdot X - b \cdot X + K_{La} \cdot (O_s - O) + (O_{en} - O) \cdot \frac{Q_{en}}{V} \quad (2.3)$$

$$\frac{dV}{dt} = Q_{en} \quad (2.4)$$

Donde:

X : Concentración de biomasa en el reactor, mg/l de SSV

S : concentración de sustrato en el reactor, mg/l de 4-CF

O : concentración de oxígeno disuelto en el agua del reactor, mg/l

V : volumen de agua en el reactor, l

$Y_{X/S}$  : coeficiente de conversión biomasa/sustrato, mg SSV/mg 4-CF

$Y_{X/O}$  : coeficiente de conversión biomasa/oxígeno, mg SSV/mg OD

$K_{La}$  : coeficiente de transferencia de masa,  $h^{-1}$

- $b$  : tasa específica de respiración endógena de biomasa.  $h^{-1}$   
 $K_d$  : tasa de mortandad de biomasa.  $h^{-1}$   
 $\mu$  : tasa de crecimiento específico de biomasa.  $h^{-1}$   
 $Q_{en}$  : flujo de entrada de agua, l/h  
 $S_{en}$  : concentración de sustrato en el flujo de entrada, mg 4-CF/l  
 $O_{en}$  : concentración de oxígeno disuelto en el flujo de entrada, mg/l  
 $O_s$  : concentración de saturación de oxígeno, mg/l.

Como la cantidad de oxígeno disuelto en el reactor se supone suficiente para que los microorganismos respiren adecuadamente, la tasa de crecimiento de biomasa depende exclusivamente de la concentración de sustrato y presenta inhibición con altas concentraciones, como ocurre con sustancias tóxicas. Por ello, se consideró la ley de Haldane:

$$\mu = \frac{\mu_m S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_I}} \quad (2.5)$$

Con esta ley, como se puede ver en la figura 2.4, para una concentración de sustrato  $S^*$  se alcanza una tasa de crecimiento máxima  $\mu^*$ , donde dicho punto se describe por :

$$S^* = \sqrt{K_s \cdot K_I} \quad (2.6)$$

$$\mu^* = \frac{\mu_m}{1 + 2\sqrt{\frac{K_s}{K_I}}} \quad (2.7)$$

Donde:

- $\mu_m$  : tasa máxima de crecimiento específico,  $h^{-1}$   
 $K_s$  : constante de afinidad, mg/l,  
 $K_I$  : constante de inhibición, mg/l.

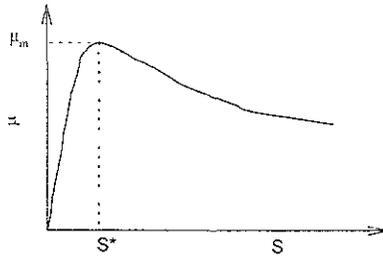


Figura 2.4. Ley de Haldane.

### 2.2.5.4 Ley de control

La ley de control de tiempo óptimo considera que  $Q_{en}$  es la variable de control durante el llenado y reacción del sistema. Donde  $0 \leq Q_{en} \leq Q_{max}$  y se supone  $K_d = 0$ . Utilizando técnicas de control óptimo (Moreno y Buitrón, 1998) se tiene que una ley que permite minimizar el tiempo de reacción, ec. 2.8.

$$\begin{aligned}
 & 0 \quad \text{Si } (V = V_{max}) \text{ ó } (S > S^*) \\
 Q_{en} = & Q_{sing} \quad \text{Si } (V < V_{max}) \text{ y } (S = S^*) \\
 & Q_{max} \quad \text{Si } (V < V_{max}) \text{ y } (S < S^*)
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

donde  $Q_{sing}$  es el flujo de entrada tal que  $S = S^*$  y esta dado por.

$$Q_{sing} = \frac{\mu^* \cdot V \cdot X}{Y_{x,s} \cdot (S_{cr} - S)} \tag{2.9}$$

Para garantizar que se tenga un control óptimo se requiere que  $Q_{sing} \leq Q_{max}$ . en la figura 2.5 se muestran los estados del sistema  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  y  $E_f$ . En donde el estado uno ( $E_1$ ) es cuando se tiene el volumen máximo de operación y la concentración de sustrato es superior a la deseada ( $S^*$ ), por lo que hay que esperar a que ésta sea degradada. En los estados  $E_2$  y  $E_3$  aún no se ha llegado al máximo volumen de operación, si se está en  $E_3$ ,  $S$  es menor a la

deseada por lo que se utiliza el máximo flujo de agua para llegar rápidamente a  $S^*$ ; por el contrario, si es  $E_2$  el flujo debe ser cero hasta que se llegue a  $S^*$ .

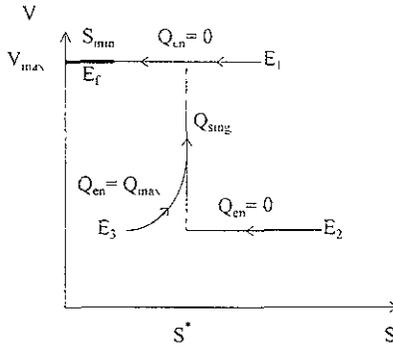


Figura 2.5 Trayectoria óptima para las tres condiciones iniciales de  $Q_{en}$

La ley de control propuesta presenta la desventaja de que requiere hacer mediciones en línea de la concentración de sustrato, biomasa y el volumen.

### 2.2.5.5 Observador de estados

Como la medición de la concentración es costosa o difícil de obtener, se propuso un observador que estimara los estados no medibles de la planta (concentración de sustrato, biomasa) a partir de la concentración de oxígeno disuelto (Moreno y Buitrón, 1998).

La función del observador fue hacer una copia de la planta y corregir su dinámica en base al error entre la salida estimada y la medida del sistema.

EL observador empleado fue el filtro de Kalman extendido (EKF), el cual presenta convergencia exponencial localmente. Característica que garantiza que los estados estimados converjan con los reales tan rápido como se desee, siempre y cuando los valores iniciales de los estados estimados sean suficientemente cercanos a los reales.

Adicionalmente, se requiere que los parámetros utilizados en el observador sean lo más parecidos a los de planta y el modelo matemático debe ser exacto. El volumen se estima con integración numérica del flujo de entrada y los otros estados, por medio del EKF

### 2.2.5.6 Programa

El control del reactor se realizó por medio de un algoritmo diseñado en MATLAB, con SIMULINK mediante una tarjeta de adquisición de datos dSPACE DS1102 y con programas de visualización y control de datos TRACE y Cockpit

El programa de visualización de datos (figura 2.6) permite al usuario llevar un control sobre el desarrollo del proceso, porque se observan la concentración de oxígeno disuelto real y estimado, de sustrato, de biomasa y el volumen. Además, permite ajustar los parámetros del modelo y en un momento dado, cambiar la etapa del proceso o la forma de operación.

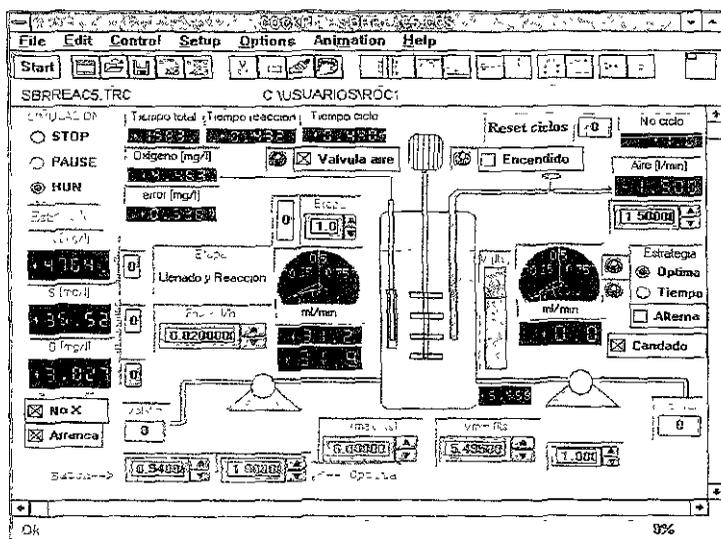


Figura 2.6 Panel de control.

Para observar de forma gráfica la evolución de algunas variables (OD, sustrato, volumen, flujo de alimentación, concentración de biomasa, entre otras) conforme se desarrolla un ciclo se puede utilizar el programa de visualización de datos (figura 2.7).

Sin embargo, su función fundamental es la de ir almacenando los datos que se generan a lo largo del experimento.

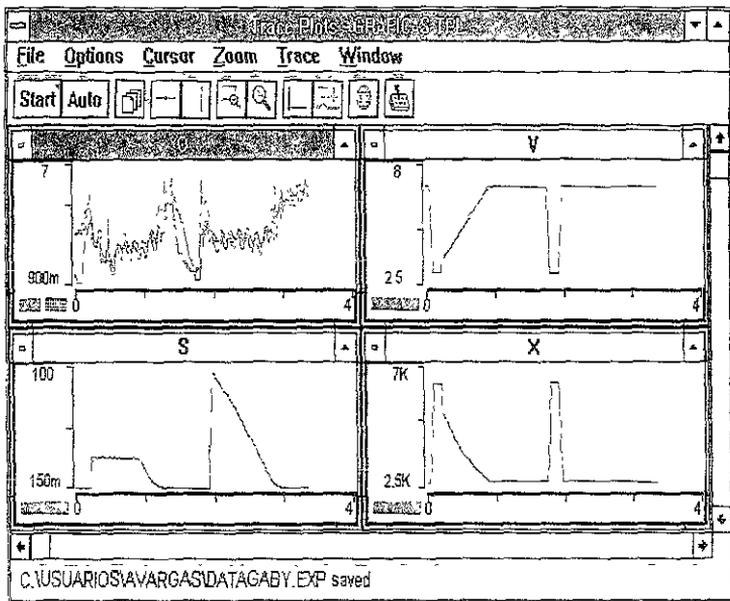


Figura 2.7. Panel de visualización de datos.

La figura 2.8 muestra en términos generales como se realizó el control de la planta, la línea punteada indica las operaciones que realizó la computadora, con la medición de  $Q$ ,  $OD$  y con estimados iniciales de concentración de biomasa y sustrato se resolvió el modelo, las variables medidas y estimadas se observaron en pantalla, mientras que el controlador manda una señal correctiva a las bombas para seguir operando.

El sistema está definido por cada una de las partes que conforman la planta, exceptuando el CPU. Así, las bombas, el sensor de oxígeno y la válvula de aire mandan una señal que es procesada en la computadora, la cual a su vez retroalimenta una señal correctiva.

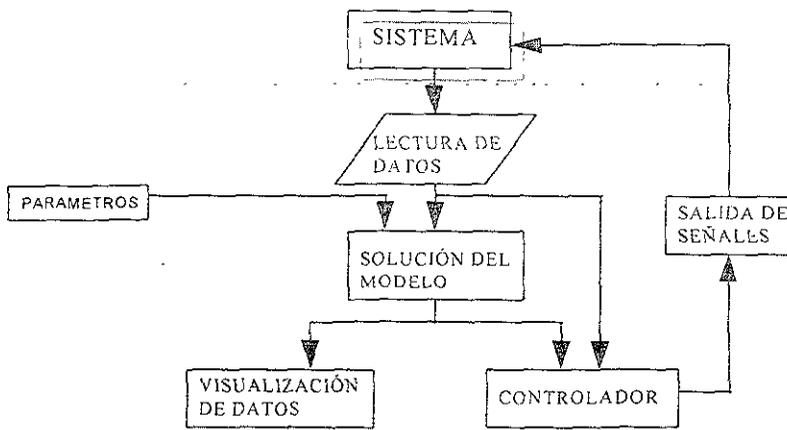


Figura 2.8. Algoritmo de control.

### 2.2.5.7 Determinación de los parámetros del modelo

#### 2.2.5.7.1 Determinación de $\mu_m$ , $K_s$ y $K_I$

Con base en cinéticas de degradación se evaluaron los coeficientes de la ley de Haldane utilizando las ecuaciones 2.2, 2.5, 2.6 y 2.7. Al llegar el reactor a su máxima capacidad,  $Q_{en} = 0$  por lo que el segundo término de la izquierda de la ec. 2.2 se anula; considerando que la concentración de biomasa se mantuvo constante a lo largo del ciclo y con  $Y_{x/s}$  constante, la variación del sustrato queda en función de  $\mu$ :

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_{x/s}} \cdot \mu \cdot X \quad (2.10)$$

Donde  $\mu$  está descrita por la ec. 2.5 y sustituyendo las ecuaciones 2.5 y 2.7 en 2.10 nos queda:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{X \cdot \mu \cdot S}{Y_{x/s}} \cdot \left[ \frac{1 + 2 \sqrt{\frac{K_s}{K_I}}}{K_s + S + \frac{S^2}{K_I}} \right] \quad (2.11)$$

Resolviendo las ecuaciones 2.11 y 2.6 con valores iniciales de  $\mu_m$ ,  $K_s$  y  $K_I$  y ajustando los coeficientes de tal forma de minimizar el error cuadrático entre los datos experimentales y los simulados se determinaron los parámetros de la ley de Haldane.

### 2.2.5.7.2 Determinación de $Y_{x/s}$

El coeficiente de conversión biomasa a sustrato ( $Y_{x/s}$ ) se calculó de la ec. 2.12:

$$Y_{x/s} = \frac{S_c \cdot n_c}{\Delta SSV \cdot V + (V_p \cdot SSV + V_{INT} \cdot n_c \cdot SSV_{ef})} \quad (2.12)$$

Donde:

$S_c$  : sustrato consumido en un ciclo, mg 4-CF/ciclo

$\Delta SSV$ : diferencia de sólidos suspendidos volátiles de un día a otro, mg/l-d

$SSV_{ef}$  : sólidos suspendidos volátiles en el efluente, mg/l

$V_p$  : volumen purgado de biomasa en suspensión, mg/l

$V$  : volumen de operación, l

$V_{INT}$  : volumen intercambiado, l

$n_c$  : número de ciclos por día.

### 2.2.5.7.3 Determinación de $K_{La}$

Por su parte, el coeficiente de transferencia de masa  $K_{La}$  fue calculado en base a los respirogramas obtenidos y para estandarizar se calculó 2 min después de la mínima concentración de oxígeno disuelto ya que en este punto se ha degradado el sustrato y prevalece la transferencia de masa (figura 2.9), la ecuación empleada fue:

$$\frac{dO}{dt} = K_{La}(O_s - O) \quad (2.13)$$

En donde la diferencial es el consumo de oxígeno por los microorganismos y  $O_s$  la concentración de saturación de oxígeno. Esta ecuación fue considerando flujo de entrada de aire constante (Metcalf y Eddy, 1991). Integrando la ec. 2.13 entre los límites de 0 a t:

$$\frac{O_s - O_t}{O_s - O_0} = e^{-K_{La} t} \quad (2.14)$$

Donde:

$O_s$  : concentración de saturación de oxígeno disuelto, mg/l

$O_0$  : concentración inicial de oxígeno disuelto, mg/l

$O_t$  : concentración de oxígeno disuelto a un tiempo t, mg/l.

t. tiempo, min

Graficando datos de OD y utilizando la ec. 2.14 como modelo en CurveExpert® fue posible evaluar el coeficiente de transferencia de masa, el cual fue utilizado en el modelo.

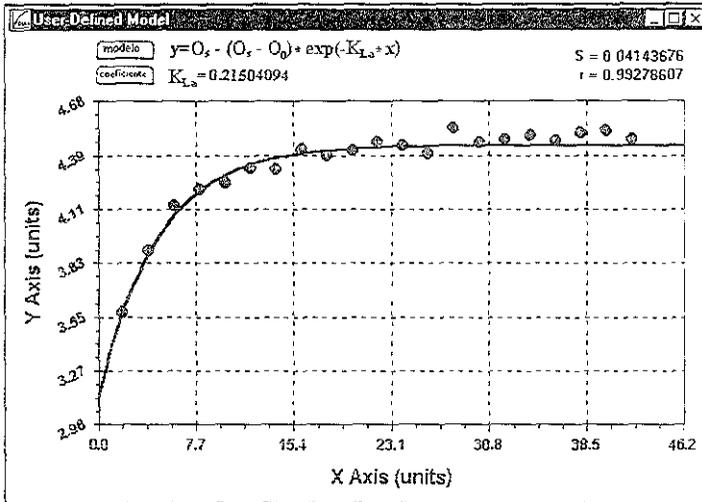


Figura 2.9. Periodo de reaireación para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa

## 2.2.6 Estrategia alterna

Por último, en la estrategia alternante el reactor se operó un ciclo con la de tiempo óptimo y otro con la sub óptima para comparar el desempeño de cada una de ellas bajo parámetros similares. Si la operación no fuese de esta forma, los microorganismos se aclimatarían a cada una de las estrategias y los parámetros serían diferentes.

La operación alterna se realizó a concentraciones de alimentación de 175 y 350 mg/l de 4-CF, con volumen de operación de 7 l y 60 % de intercambio de agua. Los flujos de aire oscilaron en 1.5 -2.5 l/min.

## 2.3 Técnicas analíticas

### 2.3.1 Determinación de sustrato

En la medición del sustrato como 4-clorofenol, se empleó el método colorimétrico de la 4-aminopiridina (APHA, 1992). Las lecturas se realizaron en un espectrofotómetro HACH DR/2000 con longitud de onda de 500 nm

Además de la concentración de 4-CF, se midió el carbono orgánico total (Shimadzu TOC-5050), el cual expresa la cantidad de carbón oxidable presente (APHA, 1992).

### 2.3.2 Absorbancia

En la etapa de aclimatación y en pruebas realizadas con la estrategia de control óptima, se observó en algunas ocasiones la presencia de un metabolito de color amarillo verdoso. Para determinar la presencia de éste y evitar su acumulación, la cual causaría inhibición en los microorganismos, se midió la absorbancia con la ayuda de un espectrofotómetro DU serie 650 Beckman, con una longitud de onda de 380 nm.

### 2.3.3 Estimación de la biomasa

La cantidad de biomasa presente en el reactor se cuantificó a través de los sólidos suspendidos volátiles (SSV), que al igual que los sólidos suspendidos totales (SST), fueron determinados según lo marca APHA (1992).

### 2.3.4 Índice volumétrico de lodos, IVL

Se dejaron sedimentar los lodos por espacio de 30 minutos en una probeta de 1 l, y posteriormente se midió el volumen sedimentado, este volumen se divide entre la concentración de SSV. En donde el IVL está dado por la ecuación 2.15:

$$IVL = \frac{V_{30}}{X} \quad (2.15)$$

Donde:

$V_{30}$  : Volumen sedimentado en una probeta de un litro en 30 min, ml

$X$  . concentración de biomasa en el reactor, g/l.

### 2.3.5 Velocidad de sedimentación

De manera simultánea al cálculo del índice volumétrico de lodos, se midió la interfase presentada por los lodos a diferentes intervalos de tiempo; la velocidad de sedimentación fue calculada durante los primeros minutos de la sedimentación ya que como se observa en la figura 2.10 es ahí donde se obtuvo el máximo desplazamiento.

En la figura 2.11 se muestran los primeros minutos de la figura 2.10 en donde se observó el máximo desplazamiento de la interfase formada por los lodos y el agua durante la sedimentación. En la figura 2.11 se hizo un ajuste de los datos experimentales y la pendiente de estos datos dio la velocidad de sedimentación.

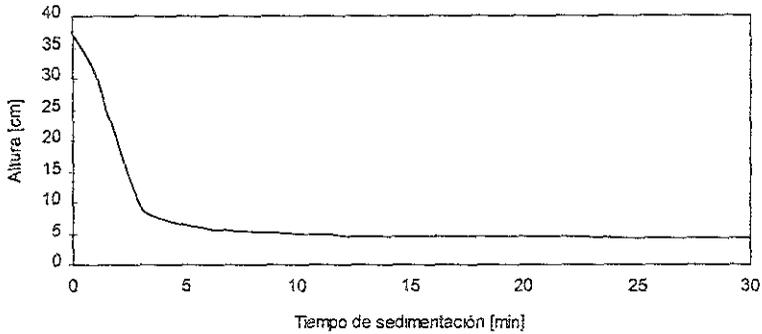


Figura 2.10. Desplazamiento de la interfase en función del tiempo de sedimentación.

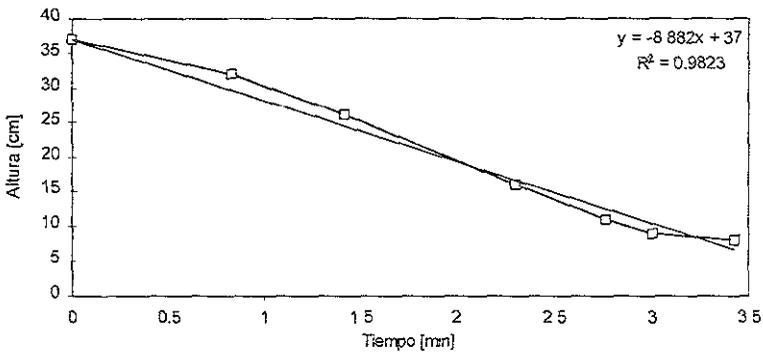


Figura 2.11. Evaluación de la velocidad de sedimentación.

## 2.4 Cálculo de la variables de proceso

### 2.4.1 Tiempo de ciclo

La figura 2.12 muestra el respirograma durante un ciclo completo, especificándose cada una de sus etapas. El tiempo de ciclo fue calculado de acuerdo a la ecuación 2.16:

$$T_c = T_d + T_a + T_s + T_v + T_{L1} + T_m \quad (2.16)$$

Donde:

$T_c$  : Tiempo de ciclo, h

$T_r$  : tiempo de reacción, h

$T_d$  : tiempo de degradación, h

$T_a$  : tiempo de ayuno, h

$T_s$  : tiempo de sedimentación, h

$T_v$  : tiempo de vaciado, h

$T_{Ll}$  : tiempo de llenado, h

$T_m$  : tiempo muerto, h.

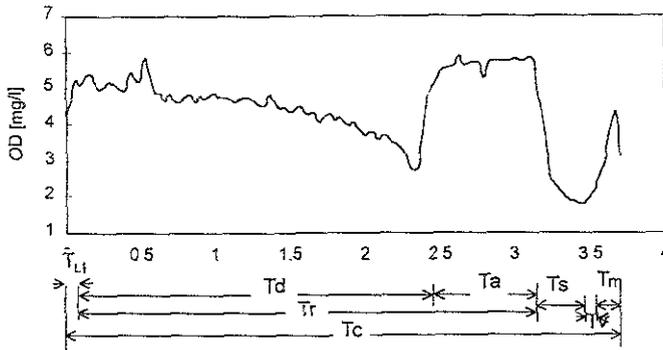


Figura 2.12. Respirograma que muestra los tiempos comprendidos dentro de un ciclo de operación

#### 2.4.2 Carga orgánica eliminada y aplicada

La carga orgánica aplicada es la cantidad de materia orgánica oxidable por volumen útil de reactor y tiempo de ciclo; dicha carga se calculó con la ec. 2.17.

$$B_{va} = \left( \frac{S_{en}}{T_c} \right) \cdot \frac{V_{INT}}{V} \cdot f \quad (2.17)$$

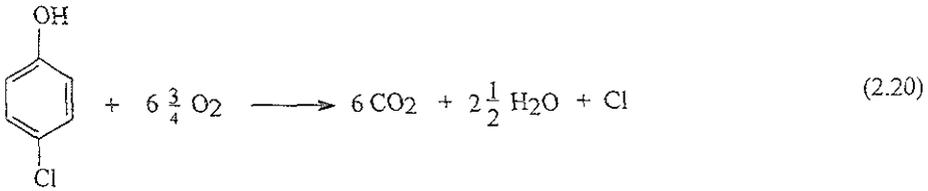
La carga orgánica eliminada se obtuvo de la ec. 2.18, la cual es el producto de la carga orgánica aplicada por la eficiencia del sistema.

$$B_{ve} = B_{va} \cdot \eta \quad (2.18)$$

Donde la eficiencia se determinó a partir de la ec. 2.19.

$$\eta = \frac{S_{en} - S_{ef}}{S_{en}} \quad (2.19)$$

La DQO (Demanda Química de Oxígeno) se calcula estequiométricamente (ec. 2.20) y se utilizó para obtener el valor del factor de conversión  $f$



Donde:

$B_{va}$  : carga orgánica aplicada, kg DQO/m<sup>3</sup>-d

$B_{ve}$  : carga orgánica eliminada, kg DQO/m<sup>3</sup>-d

$S_{en}$  : concentración en el tanque de alimentación, mg/l de 4-CF

$S_{ef}$  : concentración en el efluente, mg/l de 4-CF

$T_c$  : tiempo de ciclo, h

$V_{INT}$  : volumen intercambiado, l

$V$  : volumen de agua en el reactor, l

$\eta$  : eficiencia de degradación

$f$  : factor de conversión a kg DQO m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup> de mg 4-CF l<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> igual a 0.04.

### 2.4.3 Tasas de degradación específica y volumétrica

La tasa específica de degradación evalúa la actividad de la biomasa para consumir el sustrato:

$$q_x = \left( \frac{S_{en} - S_{ef}}{T_d \cdot X} \right) \cdot \frac{V_{INT}}{V} \quad (2.21)$$

$$q_v = \left( \frac{S_{en} - S_{ef}}{T_d} \right) \cdot \frac{V_{INT}}{V} \quad (2.22)$$

Donde:

$q_x$  : tasa específica de degradación, mg 4-CF/g SSV-h

$q_v$  : tasa de degradación volumétrica, mg/l-h de 4-CF

$X$  : concentración de biomasa, g/l de SSV.

$T_d$  : tiempo de degradación, h

### 3. ACLIMATACIÓN DEL INÓCULO

Un importante paso en los procesos de biodegradación es la aclimatación de microorganismos a los compuestos químicos, ya que en esta fase se realizan transformaciones fisiológicas y de selección de los mismos (Buitrón y Capdeville, 1992).

Durante la aclimatación ocurren varios mecanismos: enzimáticos, multiplicación de microorganismos especializados, cambios genéticos, limitaciones en las cantidades de nutrientes inorgánicos, inhibición ante compuestos tóxicos. La duración de esta etapa puede ir de horas hasta semanas dependiendo del inóculo y la toxicidad del sustrato (Wiggins et al, 1987).

Como el inóculo utilizado en este estudio provino del tanque de aeración de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales, los microorganismos no estaban aptos para degradar compuestos tóxicos como el 4-clorofenol (4-CF), para hacerlo fue necesario aclimatarlos previamente.

En este capítulo se muestran los resultados de esa aclimatación, en donde se realizaron tres experimentos, dos de ellos con inóculo sin aclimatar (exp. 1 y exp. 3) y otro, con mezcla de lodos aclimatados y no aclimatados (exp. 2).

#### 3.1 Respirograma durante la aclimatación

La respirometría es la base para la estimación en línea que se propone en este trabajo. Sin embargo, como se puede apreciar en la figura 3.1, en los primeros ciclos de aclimatación, es prácticamente imposible que cualquier instrumento detecte las variaciones de concentración de oxígeno disuelto (OD). El consumo de oxígeno por los microorganismos es poco en un tiempo muy largo, por lo que no se detecta fácilmente.

En la primera parte de la reacción los microorganismos consumen oxígeno para convertir el sustrato; a partir de la mínima concentración de OD ya no hay sustrato que consumir por lo que empieza a predominar la transferencia de masa y al llegar a la saturación de oxígeno, el consumo de éste es sólo por respiración endógena.

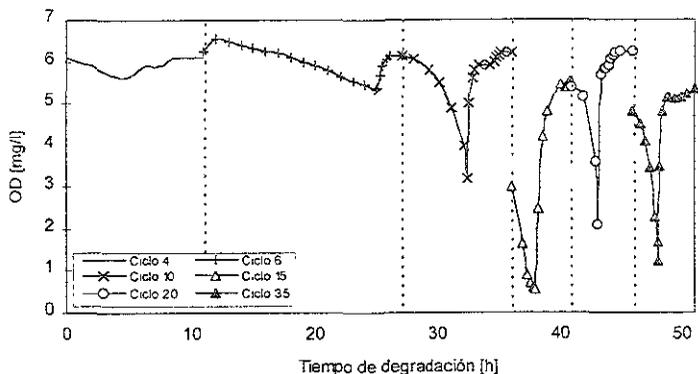


Figura 3.1. Respirograma durante aclimatación del inóculo en experimento 1.

En la figura 3.2 se puede ver la relación entre la concentración de oxígeno y la degradación del sustrato. En la mínima concentración de OD la degradación es superior al 95 % como 4-CF. Es decir, en el momento que el OD pasa por un mínimo prácticamente se ha degradado todo el 4-clorofenol.

El consumo de sustrato medido como 4-CF puede ir de tiempos de reacción tan grandes como en el primer ciclo de la aclimatación del experimento 1 (> 50 h) hasta menores de 2.5 h en el ciclo 20. En la figura 3.2 se puede apreciar como la pendiente de sustrato (velocidad de reacción) es mucho más pequeña en el ciclo 10 que en el 20.

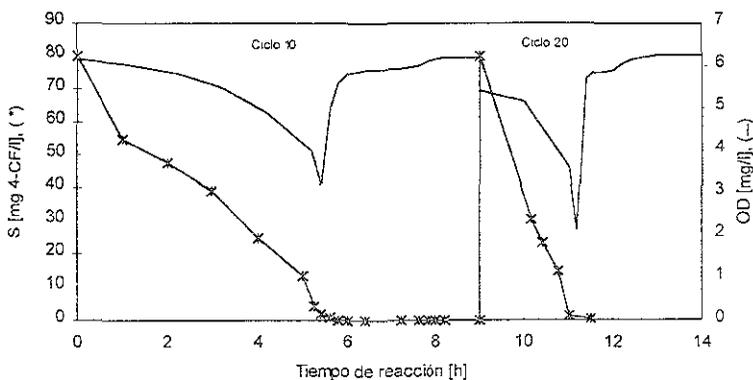


Figura 3.2. Cinéticas de degradación y respirograma del experimento 1.  $S_0=100$  mg/l de 4-CF,  $SSV = 1390 \pm 150$  mg/l, flujo aire: 0.4 l/min (ciclo 10), 0.8 l/min (ciclo 20).

La relación tan estrecha entre la concentración de OD y la concentración de sustrato se aprovechó para implantar la estrategia de control sub óptima.

### 3.2 Tiempo de degradación y de ciclo

El tiempo en que los microorganismos tardan en degradar el sustrato es un parámetro importante en la aclimatación porque indica la actividad de los mismos. La figura 3.3 nos muestra el tiempo de degradación en función al número de ciclos. Se observa que a medida que transcurren los ciclos, el tiempo de degradación decrece gradualmente. En general, después de 28 ciclos los tiempos de degradación permanecen estables y menores a 5 horas.

La concentración en los primeros ciclos fue de 50 mg/l de 4-CF y conforme se aclimató la biomasa, se incrementó a 100 mg/l (punto a). Al efectuarse este cambio se observó que el tiempo de degradación ( $T_d$ ) aumentó  $1.8 \pm 0.2$  veces. La inhibición de los microorganismos ante cambios de concentración se aprecia en los puntos a, b y c. Antes del punto b, el tiempo de degradación era de 4 h, con el incremento de 40 mg/l de 4-CF el tiempo fue de 11.5 h; por su parte, en c un incremento del 20 % en la concentración aumenta al doble el tiempo de degradación.

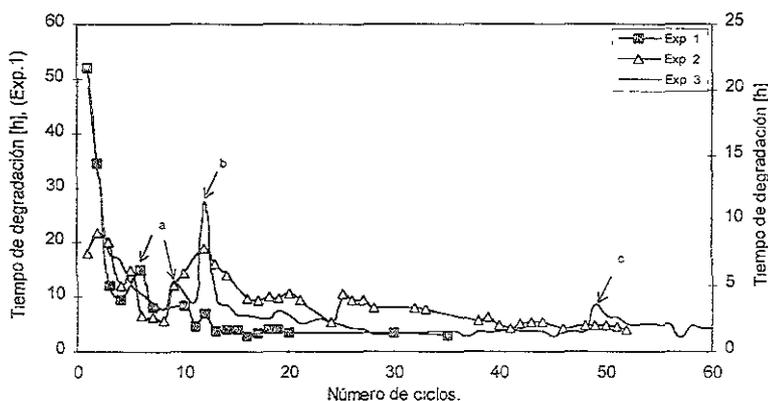


Figura 3.3. Tiempos de degradación en fase de aclimatación. a: cambio de concentración de 50 a 100 mg/l de 4-CF, b: 140 mg/l de 4-CF, c: 120 mg/l de 4-CF.

Conforme la biomasa se aclimató, el tiempo de degradación disminuyó hasta estabilizarse; en el exp. 1 ocurrió a partir del ciclo 14, con  $T_d = 3.6 \pm 0.4$  h; en exp. 2 en  $1.9 \pm 0.1$  h después del ciclo 40 y para el tercer experimento, en el ciclo 28 con  $T_d = 1.5 \pm 0.2$  h. Si bien la estabilización se logra en ciclos muy diferentes para cada una de las pruebas, en días ésta ocurre en  $14 \pm 2$  días de operación del reactor.

La diferencia entre los tiempos de degradación se debe a dos factores fundamentalmente: la diferencia de concentración de SSV iniciales (tabla 3.1 y figura 3.4) en cada experimento y a la actividad inicial del inóculo. Si bien la biomasa provino de la misma planta de tratamiento de agua residual municipal, la muestra se tomó en diferentes periodos de tiempo, lo que se reflejó en actividades microbianas diferentes.

Tabla 3.1 Características de la biomasa al inicio de la aclimatación.

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
IVL, ml/g	500	348	368
SST, mg/l	2169	1845	2978
SSV, mg/l	1782	1617	2554
Flujo de oxígeno, mg/l	0.5	0.6	0.6

### 3.3 Evolución de la biomasa

El inóculo procedente de la planta de tratamiento presentó malas características de sedimentación al inicio de la aclimatación (tabla 3.1). La estimación del índice volumétrico de lodos (IVL) indica que tan compactos están los lodos e indirectamente, cuanto volumen de reactor se puede intercambiar.

El comportamiento de la biomasa tuvo grandes variaciones durante la fase de aclimatación (figura 3.4). Los microorganismos no están acostumbrados a la toxicidad de su alimentación y empiezan a perecer, sólo los más aptos sobreviven, propiciando una disminución en la concentración de biomasa (X), la cual decae en los primeros ciclos y conforme se va aclimatando se reproduce lentamente.

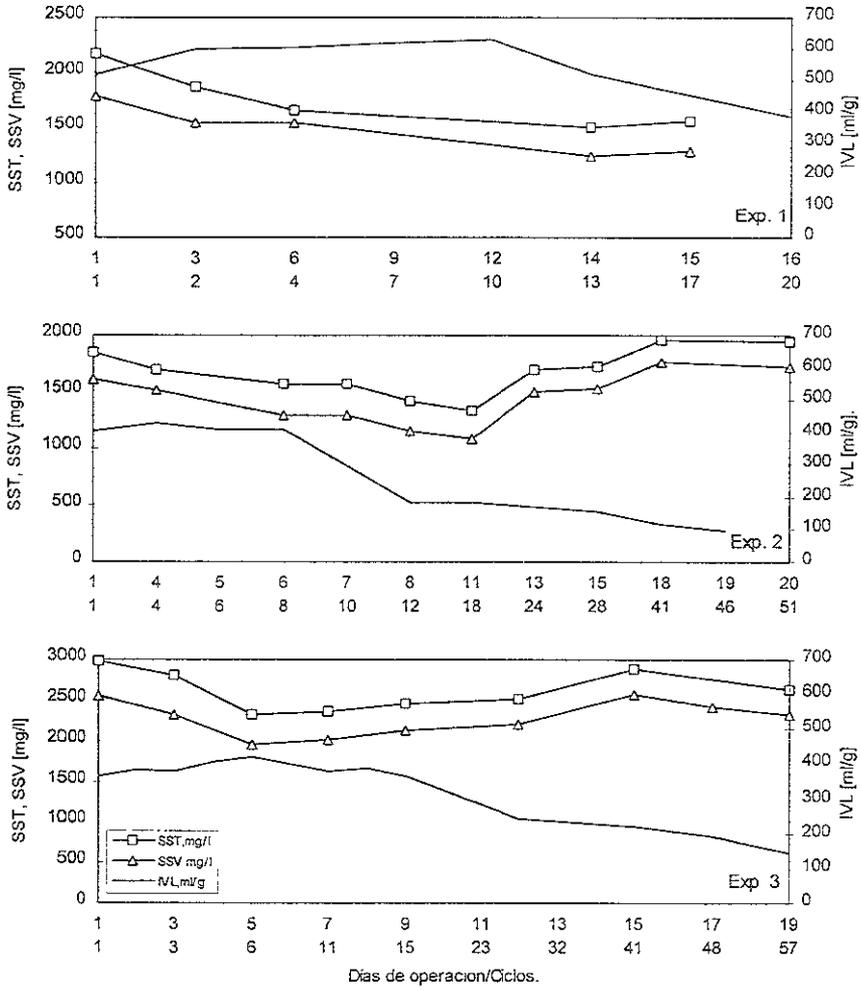


Figura 3.4. Evolución de la biomasa durante la etapa de aclimatación .

El índice volumétrico de lodos varió muy lentamente en los primeros ciclos hasta que poco a poco los lodos dejaron de ser espojosos y empezaron a decantar a mayor velocidad ocasionando que inicialmente el cociente de la ecuación 2.15 fuera alto y a medida que se aclimatan los lodos, éste disminuyera.

Para tener lodos con buenas características de sedimentación el IVL debe ser  $<100$  ml/g (Wesley, 1992), los SSV deben estar entre 1000-5000 mg/l. Para el IVL, el valor deseado se obtuvo en los últimos ciclos del experimento 2, porque se partió de una mezcla de lodos (IVL = 124 ml/g de lodos aclimatados), en los otros casos no se alcanzó el valor.

### 3.4 Cinéticas de aclimatación

En el periodo de aclimatación la velocidad de reacción se fue incrementando conforme transcurrieron los ciclos. Cuando se incrementó la concentración de 50 a 100 mg/l de 4-CF, el tiempo de degradación se duplicó por la inhibición de los microorganismos ante altas concentraciones (Hill et al, 1996).

La figura 3.5 muestra cinéticas de degradación de los experimentos 2 y 3; en el experimento 2 la mitad de los lodos ya se habían aclimatado al consumo de 4-CF, por lo que el tiempo de degradación en los primeros ciclos es considerablemente más pequeño que con microorganismos no aptos para el consumo de compuestos tóxicos (exp. 3).

En el ciclo 4 del experimento 2 la velocidad de reacción fue de 11.6 mg/l-h contra 6 mg/l-h de 4-CF del ciclo 3 en exp. 3; sin embargo, conforme se aclimatan la diferencia se va acortando, obteniéndose para el ciclo 41 una velocidad de reacción de 45.8 y 44 mg/l-h de 4-CF para los exp. 2 y 3 respectivamente.

Con lo anterior se asumió que no hay gran diferencia entre iniciar con lodos nuevos o una mezcla de inóculo. Además, en la gráfica se observa que las cinéticas tuvieron un comportamiento prácticamente lineal y los datos de las mismas se emplearon para calcular los parámetros (tablas A.1 y A.2, anexo) del modelo matemático que se utilizó durante las estrategias de control.

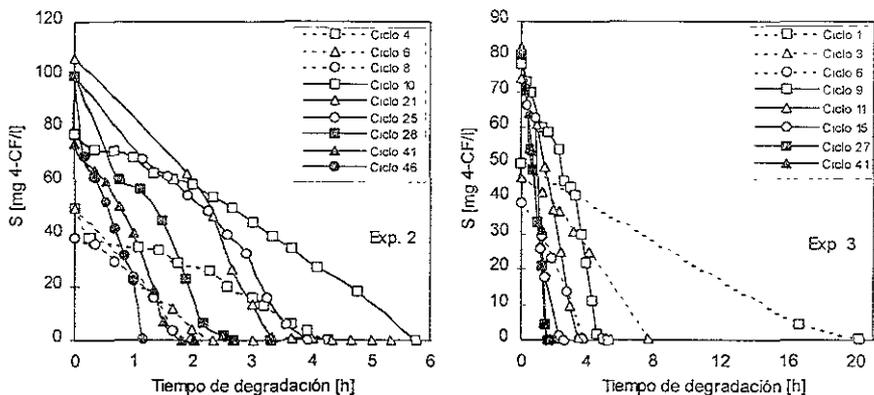


Figura 3.5. Cinéticas de degradación de sustrato durante la aclimatación de los lodos.

### 3.5 Aparición del metabolito

La degradación del 4-CF es vía catecol, el cual a su vez puede degradarse por un rompimiento orto en el anillo o meta (Parson, 1990). Cuando el rompimiento es meta se genera un metabolito de color amarillo verdoso, el 5-cloro ácido semialdehído 2 hidroximucónico, este compuesto se presentó en los ciclos intermedios de la aclimatación y apareció en la fase final de la reacción, ocasionando un incremento en los tiempos de la misma (figura 3.6).

Si la reacción se concluye cuando se ha degradado el 4-CF y aún existe metabolito, se empezaría a acumular provocando inhibición de los microorganismos. Como la aparición de este compuesto no fue contemplada en el modelo utilizado para control, se agregó una etapa que comprende el tiempo necesario para permitir la degradación del metabolito por los microorganismos.

Este comportamiento se presentó en algunos ciclos de las diferentes estrategias de control durante los primeros ciclos de un cambio de operación del reactor o cuando se operó a muy bajas concentraciones. Al parecer, la formación del metabolito se debió al desarrollo de alguna enzima presente en el inóculo y que se activó cuando el sistema sufrió alguna alteración.

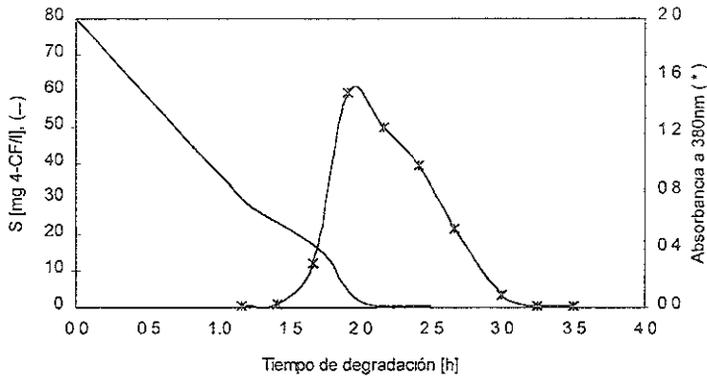


Figura 3.6. Cinética de sustrato como 4-CF y de metabolito correspondiente al ciclo 20 del experimento 1 en fase de aclimatación.

### 3.6 Carga orgánica y tasa de degradación

La figura 3.7 presenta la evolución de la carga orgánica en función de los días de operación. En los primeros días de operación la carga orgánica eliminada fue muy pequeña (0.1 kg DQO/m<sup>3</sup>-d para exp. 2 y 3; 0.05 kg DQO/m<sup>3</sup>-d para exp. 1) por los tiempos tan grandes de ciclo y el poco volumen de intercambio (figura A.1, anexo). Conforme la biomasa se aclimató, la carga orgánica eliminada se incrementó hasta  $0.95 \pm 0.02$  kg DQO/m<sup>3</sup>-d para exp. 2 y 3; y 0.64 kg DQO/m<sup>3</sup>-d en exp. 1.

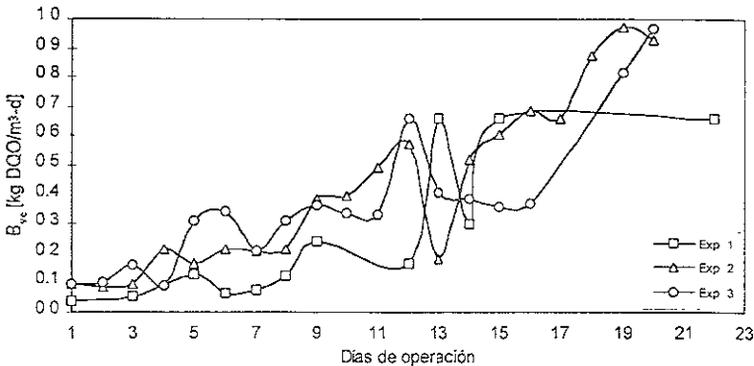


Figura 3.7 Carga orgánica eliminada en función de los días de operación durante la aclimatación.

En la figura 3.8 se observa como prácticamente la carga orgánica aplicada fue igual a la eliminada; lo cual indicó que se tuvieron eficiencias de degradación medidas como 4-clorofenol superiores al 98 % gracias a la forma de operación del reactor, porque no importaba cuanto tiempo durase la degradación, siempre y cuando se mantuvieran las eficiencias.

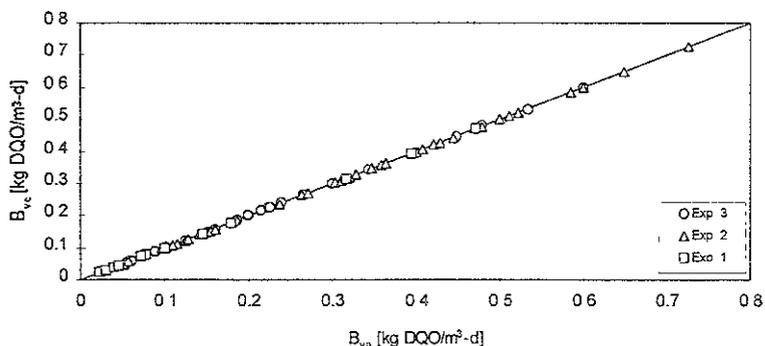


Figura 3.8. Carga orgánica aplicada contra carga orgánica eliminada durante la aclimatación.

Por su parte, la figura 3.9 muestra el incremento en la tasa de degradación específica, obteniéndose un valor máximo de  $q_n = 26$ ,  $q_x = 30$  y  $q_x = 26.5$  mg 4-CF/g SSV-h para los experimentos 1, 2 y 3 respectivamente. Por su parte, la tasa de degradación volumétrica también tuvo una evolución notable conforme se fue aclimatando la biomasa, inicialmente fue de 0.95, 6.6 y 2.5 mg 4-CF/l-h y al final se obtuvieron valores máximos de 33, 54 y 70 mg 4-CF/l-h para los experimentos 1, 2 y 3, respectivamente.

Estos valores se encuentran en el rango de las reportadas por Buitrón y Capdeville (1995), en donde  $q_x = 115$  mg 4-CF/g SSV-h y  $q_v = 115$  mg 4-CF/l-h. Los valores más pequeños se pueden explicar porque en nuestro experimento hubo periodos de ayuno

En efecto, la figura 3.10 muestra los tiempos de ayuno a que fueron expuestos los microorganismos, lo cual ocasionó que la viabilidad de los mismos disminuyera al aumentar el tiempo de ayuno (Buitrón y Torres, 1998), por lo que las tasas de degradación reportadas no lograron obtenerse.

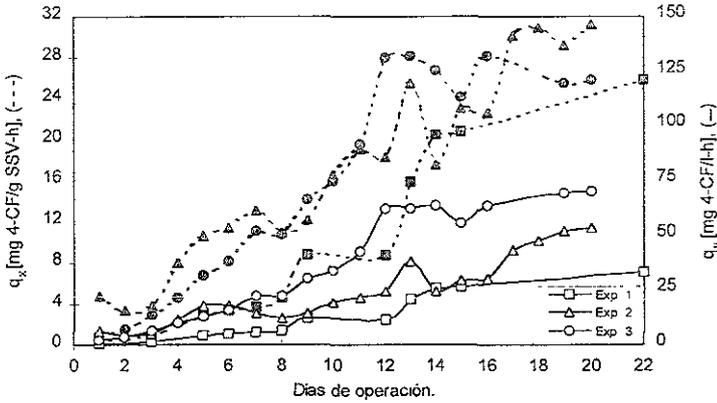


Figura 3.9. Tasa de degradación específica y volumétrica en etapa de aclimatación.

En la etapa de aclimatación se obtuvo una degradación superior al 98 % y tiempos de degradación de  $1.5 \pm 0.5$  h para los experimentos 2 y 3, por lo que se pudieron realizar hasta 5 ciclos diarios, lo que equivaldría a tratar 5 veces más influente que en un proceso SBR que opera en ciclos de 24 h.

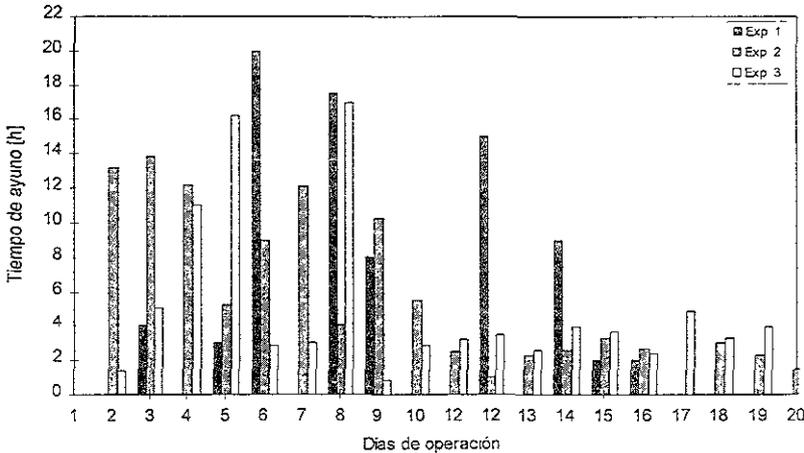


Figura 3.10. Tiempos de ayuno en función de los días de operación durante la aclimatación.

## 4. ESTRATEGIAS DE CONTROL

En el trabajo realizado se emplearon cuatro estrategias: SBR, sub óptima, alterna y de tiempo óptimo. La primera sin control y las restantes utilizando la medición en línea del oxígeno disuelto para controlar la reacción.

### 4.1 Estrategia SBR

Esta estrategia se utilizó después de operar en ciclos de 24 h durante 23 días. La figura 4.1 muestra la recuperación en los tiempos de degradación y carga orgánica eliminada ( $B_{ve}$ ), en donde el tiempo de ciclo fue fijado en  $4.4 \pm 1$  h.

Inicialmente el sustrato se degradó en 3h y al final del experimento en 1.2 h. Como el tiempo de ayuno fue menor a 4 h, la actividad de los lodos no se vio seriamente afectada (Buitrón y Torres, 1998). El problema fue fijar el tiempo de ciclo porque no previó perturbaciones en la entrada y permitió que variaciones en la concentración de alimentación causaran incrementos del 50 % en los tiempos de degradación (ciclos 20 a 28 y 37 a 41 ). En los ciclos 20 - 28 el tiempo de reacción fue menor al fijado y la carga orgánica no fue afectada, pero en los ciclos 37 - 41, este tiempo no fue suficiente, acumulándose el sustrato y la carga orgánica eliminada disminuyó un 30 %.

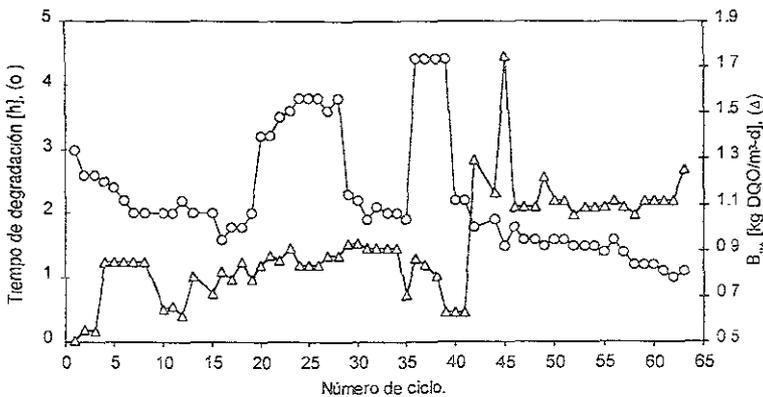


Figura 4.1 Recuperación en tiempos de degradación después de ciclos de 24 h con estrategia SBR.

## 4.2 Estrategia sub óptima

### 4.2.1 Operación del reactor con estrategia sub óptima

Algunas de las variables de proceso se observan en la figura 4.2 en donde se obtuvieron cargas orgánicas máximas eliminadas de 2.6 kg DQO/m<sup>3</sup>-d, el doble a las obtenidas durante la estrategia anterior (1.25 kg DQO/m<sup>3</sup>-d). Además, el tiempo de ciclo disminuyó de 1.9 a 1.5 h, por la reducción en el tiempo de degradación y el tiempo de sedimentación que pasó de 30 a 20 min a partir del ciclo 66 por las buenas características de sedimentación que presentó el sistema.

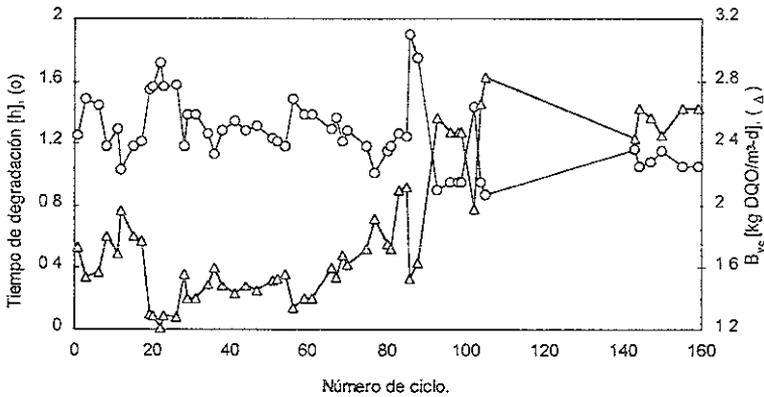


Figura 4.2. Tiempo de degradación y carga orgánica eliminada en estrategia sub óptima.

Por su parte, como se aprecia en la figura 4.3 la tasa de degradación específica ( $q_x$ ) no sufrió cambios significativos, manteniéndose en  $23 \pm 5$  mg 4-CF/g SSV-h. Sin embargo, la tasa de degradación volumétrica ( $q_v$ ) se incrementó de un valor inicial de 64 a un máximo de 106 mg 4-CF/l-h y con eficiencias de remoción superiores al 99 % como 4-CF.

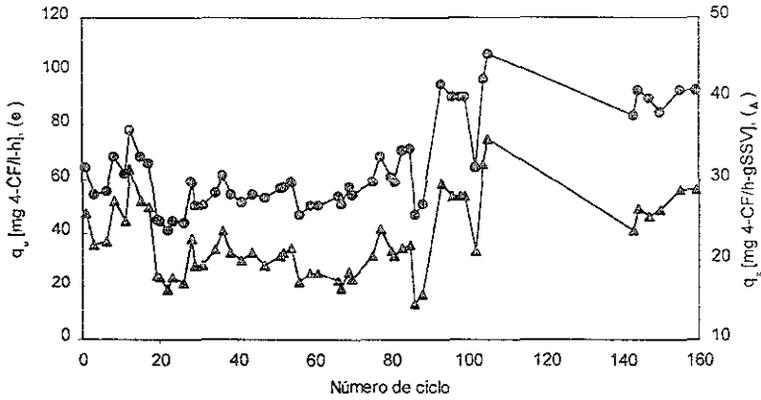


Figura 4.3. Tasa de degradación específica y volumétrica para estrategia sub óptima.

La evolución en los sólidos suspendidos, así como las características de sedimentación de la biomasa se aprecian en las figuras 4.4 y 4.5. Inicialmente las propiedades de sedimentación no fueron las más adecuadas, con un índice volumétrico de lodos (IVL) de 213 ml/g y velocidad de sedimentación ( $V_s$ ) igual a 0.6 m/h, valores muy diferentes a los especificados para el buen funcionamiento en los sistemas de lodos activados, en donde el IVL debe ser menor a 100 ml/g y la  $V_s > 3$  m/h (Wesley et al, 1992)

A pesar de ello, las características de sedimentación rápidamente se recuperaron, observándose una disminución en el IVL hasta lograr valores de 50 ml/g; y la  $V_s$  aumentó con la misma tendencia, obteniéndose a partir del ciclo 85 valores superiores a los 3 m/h.

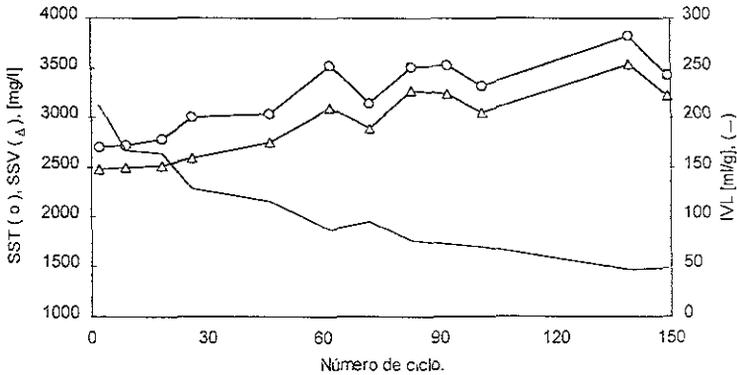


Figura 4.4. Evolución de la biomasa durante estrategia sub óptima.

Además de la velocidad de sedimentación, la figura 4.5 muestra el desplazamiento de la interfase entre los lodos y el agua en función del tiempo de sedimentación; la cual en los primeros ciclos se desplazó lentamente originando una velocidad de sedimentación pequeña. La velocidad de sedimentación fue calculada con la pendiente máxima, es decir, durante los primeros minutos de la sedimentación (figura 2.11).

Durante el experimento, los sólidos suspendidos volátiles en el efluente ( $SSV_{ef}$ ) se mantuvieron en  $15 \pm 7$  g/l, con una media de sólidos suspendidos volátiles en el reactor de 2800 mg/l y el tiempo de retención celular ( $\theta_x$ ) fue de  $13 \pm 2$  días.

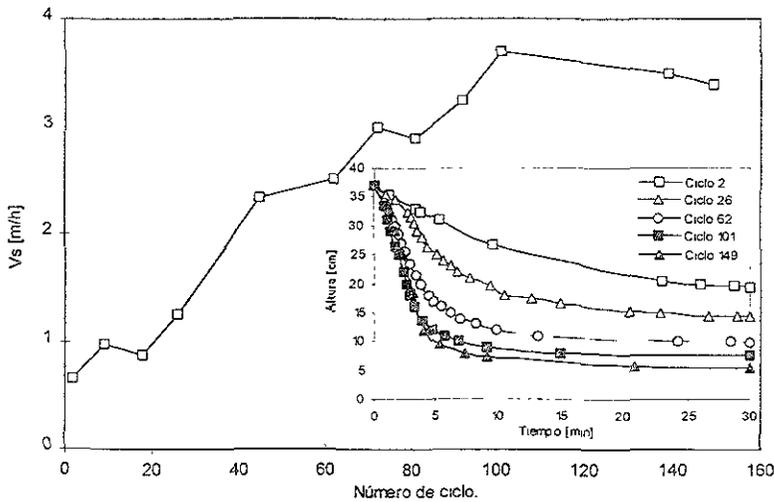


Figura 4.5. Velocidad de sedimentación en la recuperación de la actividad de la biomasa con estrategia sub óptima.

#### 4.2.2 Parámetros del modelo

Para que el modelo matemático describiera el comportamiento real de la planta fue necesario ajustar los parámetros. Estos se calcularon con base en datos experimentales cuando el sistema operó bajo la estrategia sub óptima.

El coeficiente de rendimiento biomasa a sustrato ( $Y_{x/s}$ ) fue evaluado a partir de la ecuación 2.12. Con un tiempo de retención celular de 13 días y una media de SSV = 2800 mg/l, la figura 4.6 muestra los datos obtenidos del coeficiente  $Y_{x/s}$ , en donde la media fue de  $0.29 \pm 0.05$  mg SSV/mg 4-CF. Para fines prácticos en el modelo matemático empleado, este valor fue de 0.3 mg SSV/mg 4-CF.

Algunos de los valores reportados en la literatura para este coeficiente son de 0.31-0.41 mg SSV/mg 4-CF (Cooper-Brown et al, 1990) y de 0.39 por Kennedy et al (1990).

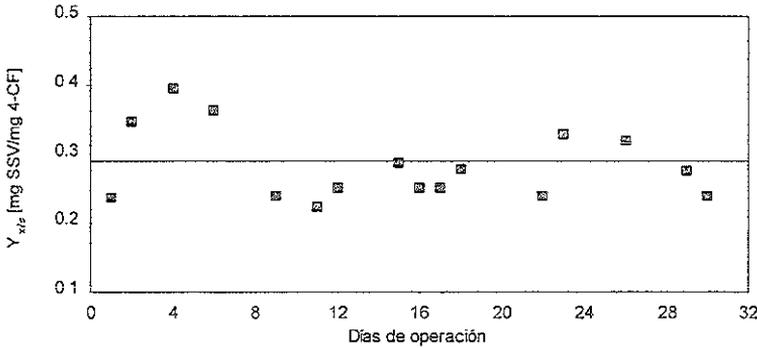


Figura 4.6. Estimación del coeficiente de conversión biomasa/sustrato.

Por su parte, el coeficiente de transferencia de masa  $K_{L,a}$  fue calculado a partir de la ecuación 2.14 y en la figura 4.7 se aprecia su incremento conforme aumenta el flujo de aire, ya que existe un incremento de la turbulencia dentro del reactor que favorece la transferencia de oxígeno (Wesley et al, 1992).

La desviación estándar del coeficiente de transferencia fue de  $2 \text{ h}^{-1}$  para cada uno de los puntos de la figura 4.7. Además del flujo de aire, sobre el coeficiente de transferencia influye la temperatura, los efectos de mezclado y la geometría del reactor (Metcalf y Eddy, 1991). Sin embargo, como se calculó en el mismo reactor con igual arreglo de difusores y a temperatura constante, el único factor a considerar sobre el coeficiente fue el flujo de aire.

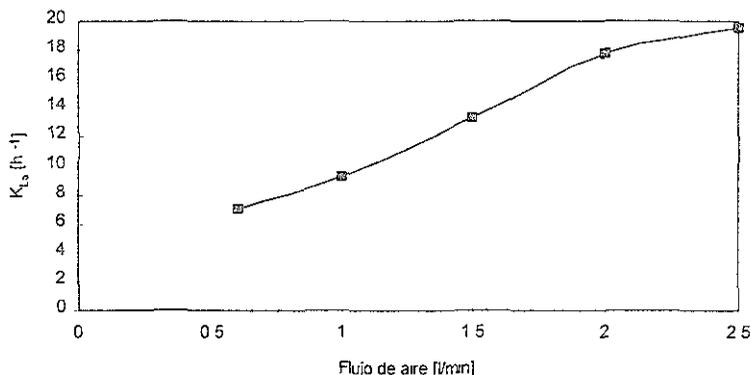


Figura 4.7. Coeficiente de transferencia de masa en función del flujo de aire. Con  $SSV = 2500 \pm 50$  mg/l para flujo de aire de 0.6 - 1.5 l/min y  $SSV = 3200 \pm 200$  mg/l para 2 - 2.5 l/min.

Los coeficientes de la ley de Haldane fueron calculados con base en cinéticas realizadas durante la operación con estrategia sub óptima, aunque se realizó un ajuste posteriormente. En las tablas 4.1 y 4.2 se presentan los valores promedio calculados y los utilizados en cada una de las estrategias de control.

Tabla 4.1. Valores calculados de los coeficientes de la ley de Haldane.

Estrategia	$S_{0_s}^{(1)}$	$\mu^*^{(2)}$	$\mu_m^{(2)}$	$K_S^{(1)}$	$K_I^{(1)}$	$S^{*(1)}$
Aclimatación	50	0.0018	0.0065	5	6	7
	100	0.003-0.008	0.014-0.161	52	12	16
Sub óptima	100	0.0120	0.0312	15	35	25

Tabla 4.2. Valores empleados de los coeficientes de la ley de Haldane.

Estrategia	$S_{ens}^{(1)}$	$\mu^*^{(2)}$	$\mu_m^{(2)}$	$K_S^{(1)}$	$K_I^{(1)}$	$S^{*(1)}$
Óptima	175	0.007-0.016	0.0113-0.026	7.6923	81.25	25
	350	0.0055-0.009	0.0071-0.012	3.67	170.3	25
Alterna	175	0.02	0.03	5-7.69	125-81.25	25
	350	0.011	0.019	7.69-4.06	81.25-302	25

(1) mg/l de 4-CF

(2) h<sup>-1</sup>

### 4.3 Estrategia de tiempo óptimo

Utilizando técnicas de optimización dinámica como el principio del máximo de Pontryagin (Lee y Markus, 1967) se pudo establecer una estrategia de control mejor a las citadas anteriormente. La técnica consiste en utilizar el flujo de entrada para llenar el reactor de tal forma que en el menor tiempo posible al final de la etapa de llenado, el reactor esté a su volumen máximo y la concentración de sustrato por debajo del valor deseado.

Durante la estrategia de tiempo óptimo se reguló el flujo de alimentación para mantener la concentración de sustrato en un valor en donde la tasa de crecimiento específico fuese máxima. Con la estimación de la concentración de sustrato a partir de la medición del oxígeno disuelto se determinó el final de la reacción.

#### 4.3.1 Estrategia de tiempo óptimo a $S_{en} = 175$ mg/l de 4-CF

Con una alimentación de 175 mg/l de 4-CF y una mezcla de nutrientes, el reactor operó a un volumen mínimo y máximo de 3 y 7 l respectivamente; con flujo de aire de 0.6 a 2 l/min y la estrategia inició después de 15 días en ciclos SBR a 24 h.

Después de operar el sistema en ciclos de 24 h, la actividad de los microorganismos se encontró disminuida, propiciando que al inicio del experimento con estrategia de tiempo óptimo, el tiempo de degradación fuera de 3 h. En la figura 4.8 se aprecia la evolución en los tiempos de degradación y la carga orgánica eliminada en función del número de ciclos, en donde el tiempo de degradación disminuyó hasta estabilizarse en 1h.

Por su parte, la carga orgánica eliminada tuvo el mismo comportamiento sólo que en forma inversa, empezó a incrementarse hasta obtener una carga máxima eliminada de 3.1 kg de DQO/m<sup>3</sup>-d, un aumento del 60 % con respecto a inicio del experimento.

La recuperación en los tiempos de degradación fue por el incremento en la actividad de la biomasa, en la tabla A.3 del anexo se observa como a medida que se opera el sistema con estrategia de tiempo óptimo la tasa de crecimiento específico ( $\mu_m$ ) aumenta. En la tabla 4.2 se muestra el rango de los coeficientes de la ley de Haldane utilizados en esta estrategia.

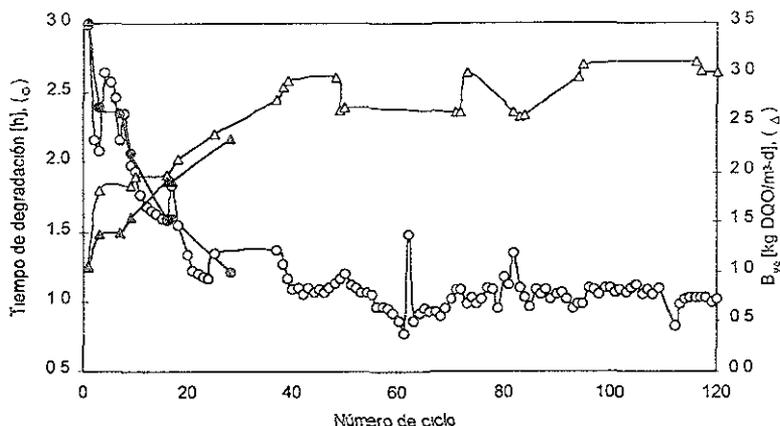


Figura 4.8. Tiempos de degradación y carga orgánica eliminada en estrategia de tiempo óptimo con  $S_{cn} = 175$  mg/l de 4-CF. (● y ○) tiempo de degradación en experimento 1 y 2 respectivamente; (▲ y △) carga orgánica eliminada.

La figura 4.9 muestra la recuperación en la tasa de degradación específica y volumétrica. En ambos experimentos se observó un incremento superior al 46 % para  $q_x$ ; en el experimento 1 el valor inicial y final fue de 23 y 43 mg 4-CF/g SSV-h respectivamente, mientras que en el experimento 2 inició en 16 y a partir del ciclo 40 se estabilizó en  $37 \pm 4$  mg 4-CF/g SSV-h. Para la tasa de degradación volumétrica el porcentaje de recuperación fue mayor al 62 %, con valores máximos de 80 mg 4-CF/l-h en el experimento 1 y de  $100 \pm 8$  mg 4-CF/l-h para el experimento 2.

Aunque no se lograron las tasas de degradación específicas máximas reportadas por Buitrón y Capdeville (1995) de 105 mg 4-CF/g SSV-h, si se obtuvieron las de degradación volumétricas de 105 mg 4-CF/l-h que para fines prácticos son lo importante. Lo anterior se puede explicar por diferencias en la actividad y composición del inóculo.

En la figura 4.10 se muestran las eficiencias de degradación de carbono orgánico total y la cantidad de carbono presente en el efluente. Se lograron eficiencias de remoción promedio del 95 % como COT y 5 mg/l de COT en el efluente; aunque no se muestra, la eficiencia de degradación de 4-CF fue superior al 99 %, con un promedio en el efluente de 0.4 mg/l de 4-CF.

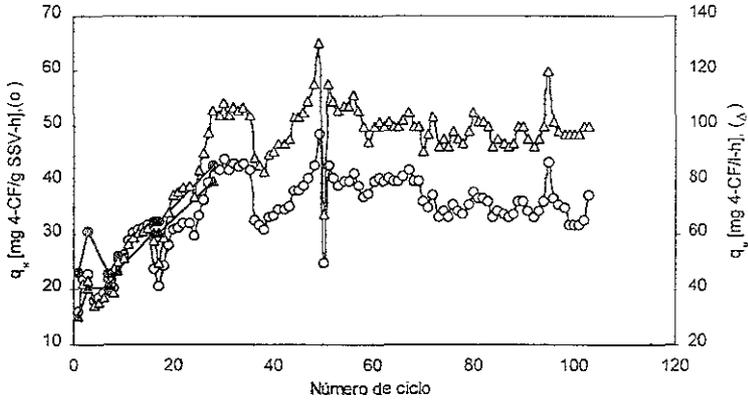


Figura 4.9. Tasa de degradación específica y volumétrica en estrategia de tiempo óptimo. (⊗ y ○) tasa de degradación específica del experimento 1 y 2, (Δ y Δ) tasa de degradación volumétrica.

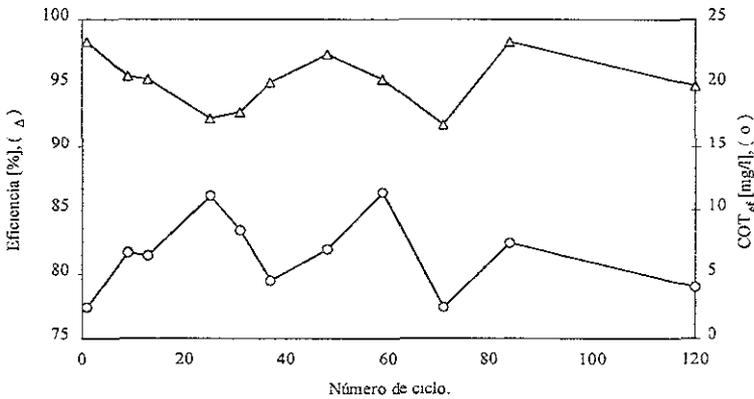


Figura 4.10. Eficiencia y carbono orgánico total en el efluente en estrategia de tiempo óptimo a  $S_{en}=175$  mg/l de 4-CF.

En la figura 4.11 se observan cinéticas de degradación de sustrato medido como 4-CF con su respirograma correspondiente para algunos ciclos operados con la estrategia de tiempo óptimo. En dicha gráfica se aprecia que si bien el sustrato estimado no siempre correspondió al medido, al final de la reacción coinciden. Además, con la medición de la concentración del oxígeno disuelto se garantizó que aunque el sustrato estimado fuese menor al real, la reacción no finalizará hasta llegar a la saturación de oxígeno.

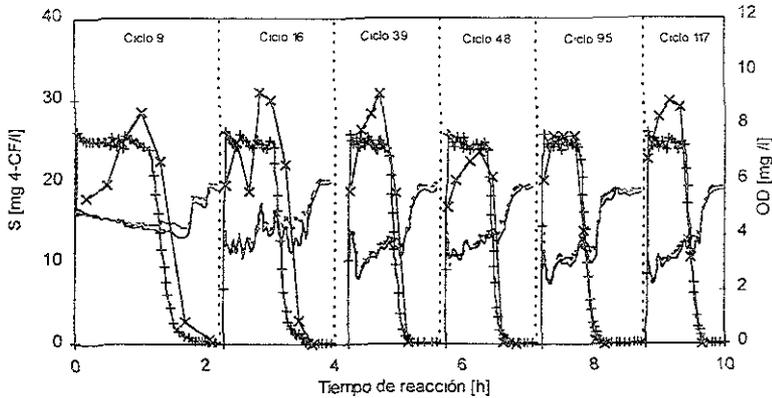


Figura 4.11. Cinéticas de degradación de 4-CF y respirograma correspondiente a estrategia de tiempo óptimo con  $S_{en} = 175$  mg/l de 4-CF. (x) sustrato medido, (+) sustrato estimado, (-) oxígeno disuelto medido, (- -) oxígeno disuelto estimado.

Por otro lado, la figura 4.12 muestra otros ciclos en donde se presenta la concentración de sustrato estimado como 4-CF y el carbono orgánico total (COT). Como puede verse, la estimación del sustrato como 4-CF aunque no fue similar si bastante parecida a la medida porque los parámetros del modelo se ajustaron en base a cinéticas de degradación de 4-CF (tabla A.3 de anexo). Sin embargo, la concentración de COT se encontró desfasada de la del 4-CF porque aunque los microorganismos consumen éste último tan rápido como se va estimando, no ocurre una degradación completa propiciando un desfase en la reacción de alrededor de 10 min.

Lo anterior no ocasionó mayor problema porque en la mínima concentración de oxígeno disuelto se tuvo la máxima degradación de 4-CF y a partir de ahí se espera a que el oxígeno llegue a la saturación para detener la reacción, este tiempo fue poco más que el necesario para cubrir el desfase entre el residual de 4-CF y de COT.

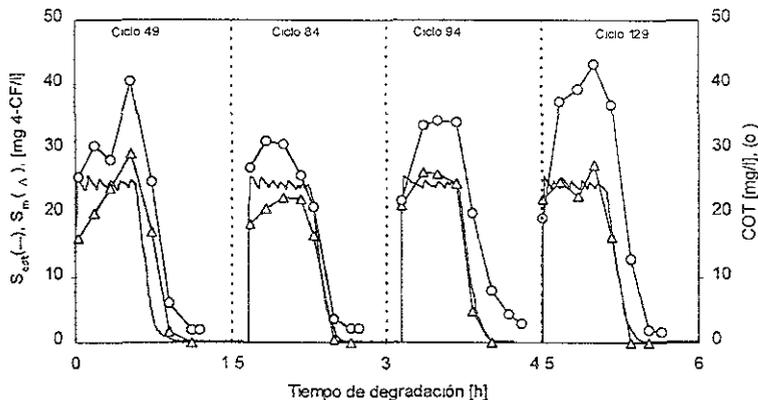


Figura 4.12. Cinéticas de degradación de 4-clorofenol y carbono orgánico total (COT). S<sub>est</sub>: sustrato estimado como 4-CF, S<sub>m</sub>: sustrato medido.

La evolución en las características de la biomasa para el experimento 2 se presenta en la figura 4.13 en donde para un tiempo de retención celular de 13 días se observa un ligero incremento en los SST y SSV, mientras que los sólidos suspendidos en el efluente sufrieron un descenso del 50 %.

Las propiedades de sedimentación no se afectaron seriamente con la operación anterior de SBR en ciclos de 24 h porque aunque se observa la tendencia en la disminución del IVL durante la estrategia de tiempo óptimo, en realidad el valor inicial queda dentro del rango permitido, además de que la velocidad de sedimentación se mantuvo en  $7.5 \pm 1.4$  m/h. Estos parámetros muestran la excelente calidad de los lodos obtenidos en el sistema controlado a través del oxígeno disuelto.

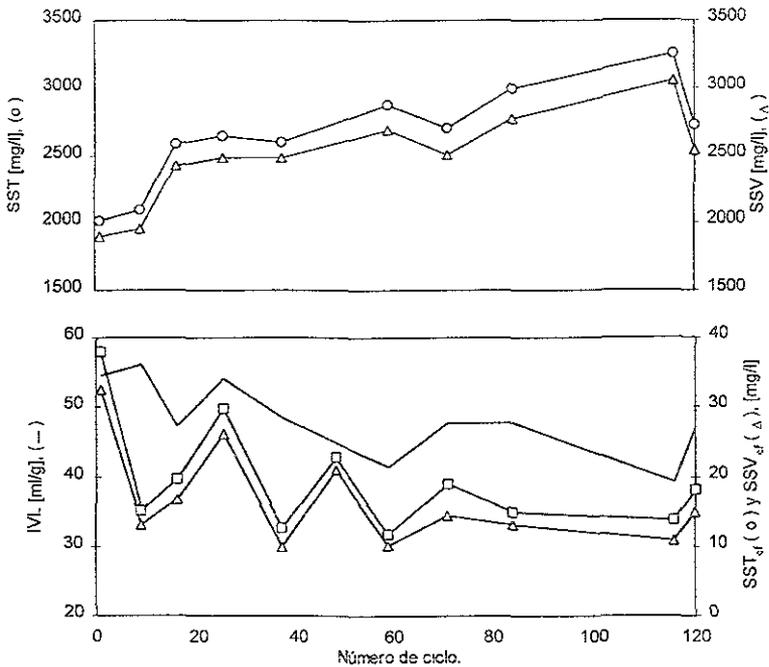


Figura 4.13. Características de la biomasa durante la estrategia de tiempo óptimo a  $S_{en} = 175$  mg/l.

### 4.3.2 Comparación de estrategia de tiempo óptimo con SBR a 24 h

Para comparar la estrategia de tiempo óptimo con una usualmente empleada, se instaló otro reactor para que operase como SBR con tiempos de ciclo de 24 h. Antes de iniciar el experimento el reactor operaba con estrategia sub óptima a un volumen de 7 l y 60 % de intercambio. Se diluyó la biomasa a 9 l y dos de ellos se instalaron en un nuevo reactor que operó como SBR a 24 h, los 7 l restantes quedaron en el reactor para operar con la estrategia de tiempo óptimo. Ambos reactores operaron a temperatura constante de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  y con 60 % de volumen de intercambio.

En las figuras 4.14 y 4.15 se aprecian las cinéticas de degradación de sustrato para cada una de las estrategias empleadas en donde el ciclo 12 de la figura 4.14 y el 2 de la 4.15 se realizaron el mismo día y así sucesivamente; como se puede ver, mientras que en la figura

4.14 el tiempo de degradación se va acortando de 1.2 h a 1 h; en el SBR a 24 h existió un incremento del 60 % sobre el tiempo de degradación.

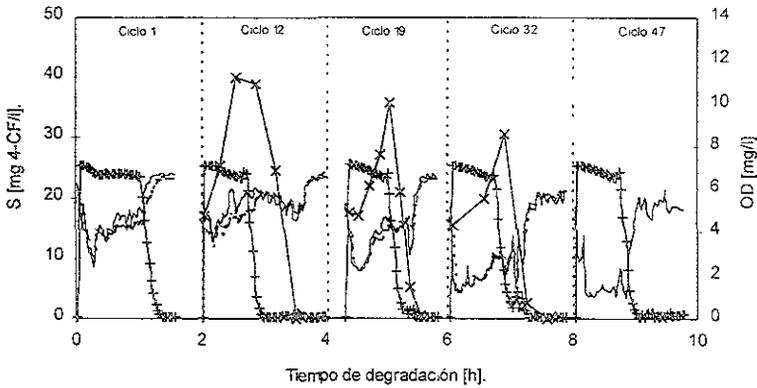


Figura 4.14. Cinéticas de degradación y oxígeno disuelto con estrategia de tiempo óptimo. (x) sustrato medido, (+) sustrato estimado, (-) oxígeno disuelto medido y (- -) oxígeno estimado.

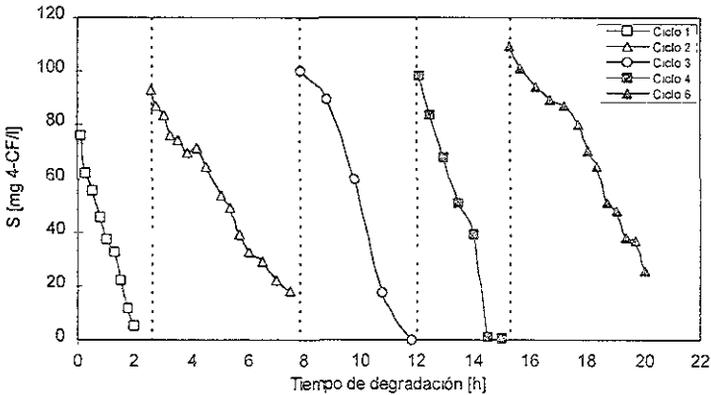


Figura 4.15. Cinéticas de degradación con estrategia SBR a 24 h.

El mismo comportamiento se observó en las demás variables de proceso, mientras que en la estrategia de tiempo óptimo existe un incremento del 20 % de la carga orgánica eliminada con respecto a la estrategia anterior (sub óptima), para la SBR a 24 h disminuye de  $2.23$  a  $0.16 \text{ kg DQO/m}^3\text{-d}$  (tabla 4.3).

Además, en la tabla 4.3 se observa como la tasa de degradación específica de la estrategia de tiempo óptimo se mantuvo en  $28 \pm 5$  mg 4-CF/g SSV-h, ligeramente superior a la obtenida en la estrategia sub óptima; en la SBR a 24 h esta tasa disminuyó un 58 %.

Tabla 4.3. Variables de proceso de estrategia de tiempo óptimo y SBR a 24 h a  $S_{en}=175$  mg/l 4-CF.

Variables de proceso	Sub óptima	SBR a 24 h		Tiempo óptimo	
	(Est. anterior)	INICIAL	FINAL	INICIAL	FINAL
$q_x$ , mg 4-CF/h-g SSV	24.8	19	8	32	31
$q_v$ , mg 4-CF/l-h	76.7	49	20	82	110
B, kg DQO/m <sup>3</sup> -d	2.23	0.16	0.16	2.32	3.1

#### 4.3.3 Estrategia de tiempo óptimo a $S_{en} = 350$ mg/l de 4-CF

Durante la operación de la estrategia de tiempo óptimo se vio la necesidad de compararla con una SBR a más altas concentraciones para observar como afecta ésta sobre la actividad de los microorganismos, para no tener periodos de ayuno muy grandes y que no fuese el factor decisivo sobre la diferencia en los resultados, se fijaron los tiempos de ciclo para la SBR en 12 h.

Después de operar en estrategia alterna (ver 4.4) con tiempos de ciclo de 7 h, se dividió la biomasa en dos reactores, uno a operar con estrategia de tiempo óptimo con un volumen de 6 l y otro como SBR a 12 h con volumen de 3 l, ambos con un volumen de intercambio del 60 % y temperatura constante de  $20 \pm 2$  °C; la concentración de la alimentación fue de 350 mg/l de 4-CF para tener una concentración inicial en el reactor que operó como SBR de 200 mg/l de 4-CF.

Una disminución en los tiempos de degradación durante la estrategia de tiempo óptimo se observa en la figura 4.16, los cuales inicialmente fueron de 4.25 h y al finalizar el experimento de 2.3 - 2.5 h. Por su parte, la carga orgánica eliminada crece de 1.56 hasta valores máximos de 2.71 kg DQO/m<sup>3</sup>-d, esto se debió a que la actividad de los microorganismos incrementa al no tener inhibición ante altas concentraciones de sustrato y

además el efecto del ayuno fue neutralizado durante la operación con estrategia de tiempo óptimo.

Comparando los datos de la figura 4.16 con la 4.17 se aprecia que mientras en la estrategia de tiempo óptimo el tiempo de degradación disminuye en un 40 %, para la SBR a 12 h aumenta un 20 %. Además, en la primera se lograron cargas orgánicas máximas eliminadas de 2.71 kg DQO/m<sup>3</sup>-d y en la SBR a 12 h sólo se logró eliminar 0.64 kg DQO/m<sup>3</sup>-d, una diferencia muy significativa si se pretendió eficientar el sistema.

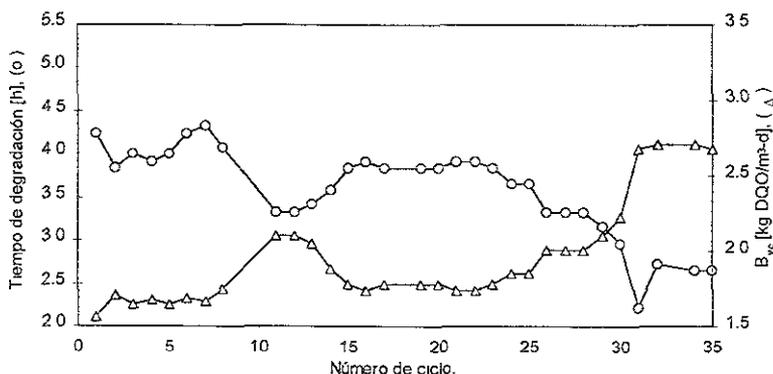


Figura 4.16. Tiempo de degradación y carga orgánica eliminada durante estrategia de tiempo óptimo con  $S_{en} = 350$  mg/l de 4-CF.

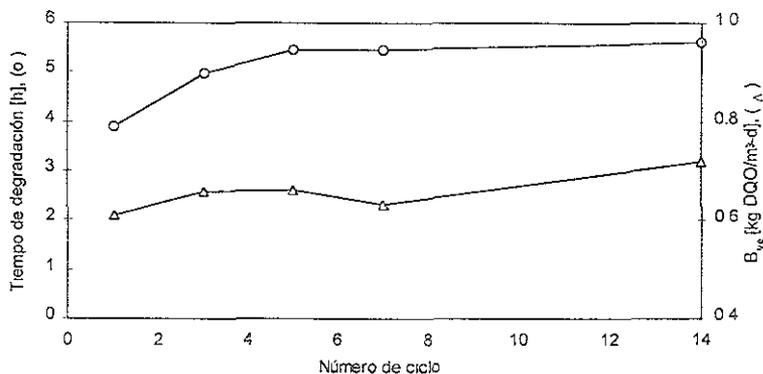


Figura 4.17. Tiempo de degradación y carga orgánica eliminada durante estrategia SBR a 12 h y  $S_{en} = 350$  mg/l de 4-CF.

En la figura 4.18 se observa un crecimiento en las tasas de degradación específica y volumétrica para la estrategia de tiempo óptimo; en donde  $q_x$  aumentó de 10.5 a 21 mg de 4-CF/g SSV-h mientras que  $q_v$  de 42.5 a un valor máximo de 80 mg 4-CF/l-h.

Por su parte, en la estrategia SBR la tasa de degradación específica permaneció en  $11.4 \pm 1.7$  mg 4-CF/g SSV-h y la volumétrica sufrió un ligero descenso de 47 a  $38 \pm 2.6$  mg de 4-CF/l-h.

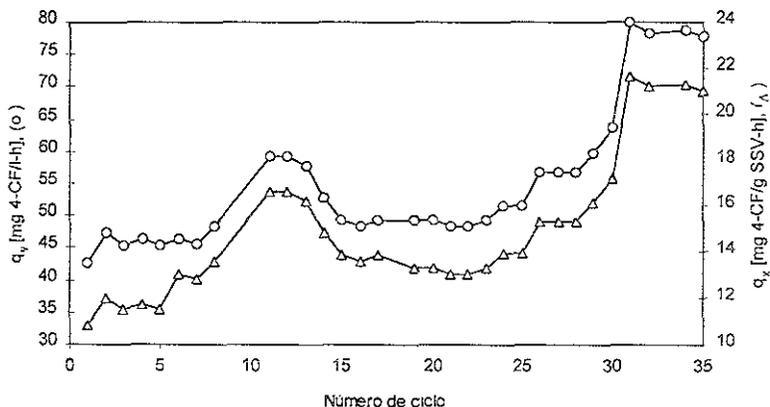


Figura 4.18. Tasa de degradación específica y volumétrica para estrategia de tiempo óptimo a  $S_{en} = 350$  mg/l de 4-CF.

En la tabla 4.4 se ve con más detalle las diferencias entre las estrategias SBR a 12 h y de tiempo óptimo. En la segunda columna se muestran los datos obtenidos durante la operación anterior (alterna a 7 h); y mientras que en la estrategia de tiempo óptimo la biomasa se recuperó, en la SBR a 12 h sufrió un deterioro.

Tabla 4.4. Variables de proceso a  $S_{en} = 350$  mg/l de 4-CF.

Variables de proceso	Alterna a 7 h	SBR a 12 h		Tiempo óptimo	
	(Est. anterior)	INICIAL	FINAL	INICIAL	FINAL
$q_x$ , mg 4-CF/h-g SSV	11.4	11.9	$11.3 \pm 1.8$	10.5	21
$q_v$ , mg 4-CF/l-h	45	46.8	$37.8 \pm 2.6$	42.5	80
B, kg DQO/m <sup>3</sup> -d	1.05	0.61	0.65	1.56	2.71

En la figura 4.19 son mostradas las cinéticas de degradación del 4-CF donde se puede observar el incremento de la actividad de los microorganismos en la figura A por la disminución en el tiempo de degradación entre el primer y último ciclo realizados bajo la estrategia de control de tiempo óptimo. Sin embargo, en la figura B se observa un comportamiento inverso, conforme se utilizó la estrategia SBR a 12 h la velocidad de reacción disminuyó un 25 %.

En la figura 4.19 (A) además del sustrato medido se presenta el estimado y el oxígeno disuelto; si bien la estimación de los parámetros no fue la adecuada, la mínima concentración de oxígeno disuelto en el reactor coincidió con la máxima degradación de sustrato estimado y medido\*.

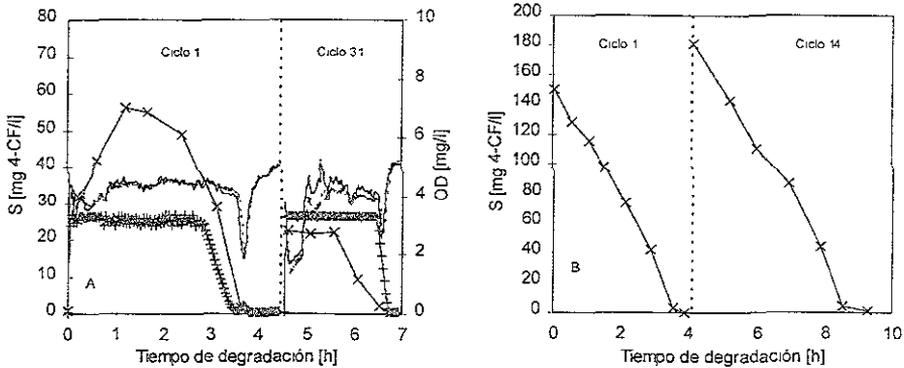


Figura 4.19. Cinéticas de degradación y oxígeno disuelto para estrategia de tiempo óptimo (A) y SBR a 12 h (B) con  $S_{en} = 350$  mg 4-CF/l. (x) sustrato medido, (+) sustrato estimado, (-) concentración de oxígeno disuelto medido, (- -) oxígeno disuelto estimado.

Así como se observaron mejoras en las variables de proceso para la estrategia de tiempo óptimo a lo largo de su operación, lo mismo pasó en las características de la biomasa. Durante la estrategia de tiempo óptimo la biomasa presentó un ligero descenso al inicio pero se recuperó rápidamente, por su parte en la estrategia SBR a 12 h los

\* Las diferencias presentes entre los valores estimados y medidos de sustrato muestran la importancia de proponer en un futuro un estimador de parámetros que opere en forma paralela al sistema para que los ajuste y prevea perturbaciones que de forma manual sería muy difícil estar corrigiendo.

microorganismos empezaron a morir y el IVL a incrementarse lo que sugiere que este tipo de operación no fue la más adecuada para mantener la actividad de la biomasa (figura 4.20).

En ambos casos se tuvo un tiempo de retención celular de 10 días y un promedio de sólidos suspendidos volátiles en el efluente en estrategia SBR a 12 h de  $30 \pm 12$  mg/l y para la de tiempo óptimo de  $19 \pm 7$  mg/l.

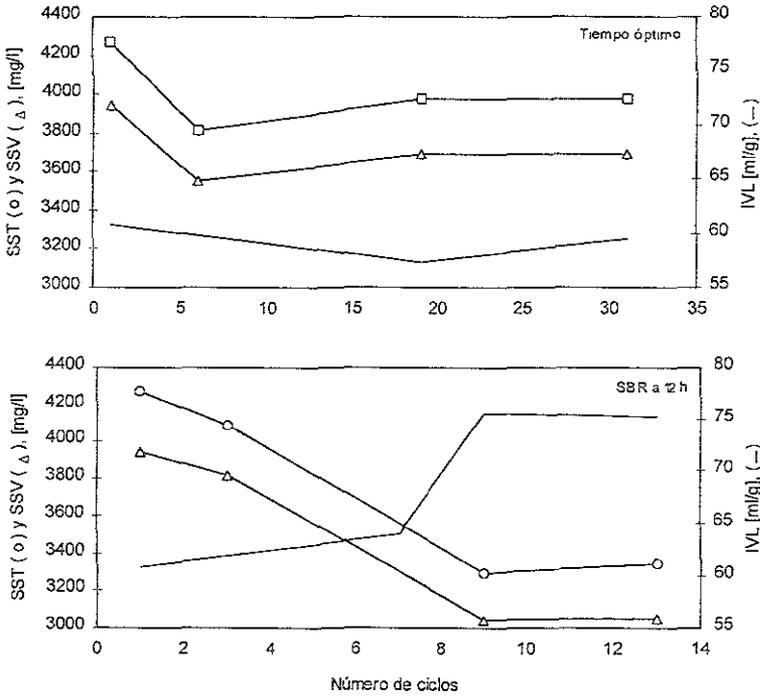


Figura 4.20. Evolución de la biomasa para estrategia de tiempo óptimo y SBR a 12 h con  $S_{en} = 350$  mg/l de 4-CF.

#### 4.3.4 Subestimación de parámetros

Para mantener la concentración de sustrato en un valor fijo durante la etapa de llenado y reacción, fue necesario conocer el valor de los coeficientes cinéticos del modelo. Al realizarse una mala estimación, el llenado puede ser muy lento o demasiado rápido para la actividad de los microorganismos.

En la figura 4.21 se muestra un ejemplo donde el valor de  $S^*$  fue de 25 mg/l de 4-CF, pero como se hizo una subestimación de los parámetros, el sustrato real ( $S_{real}$ ) estuvo muy por debajo. El problema fue que en estos casos se generó un metabolito amarillo verdoso (5-cloro ácido semialdehído 2 hidroximucónico) que además de incrementar el tiempo de reacción, el observador no fue capaz de detectarlo por lo que podría terminar la reacción antes de que sea degradado, lo que originaría su acumulación disminuyendo la actividad de los microorganismos.

En los ciclos 1 y 2 de la figura 4.21 se observa que el oxígeno disuelto llegó a la saturación después de que la degradación de 4-CF se completó, sin embargo aún se tuvo la presencia del metabolito. Para solucionar el problema de la acumulación del metabolito se agregó un periodo de tiempo necesario para que este desaparezca. Esta duración depende de la actividad de los microorganismos y debe ser fijada según observaciones experimentales.

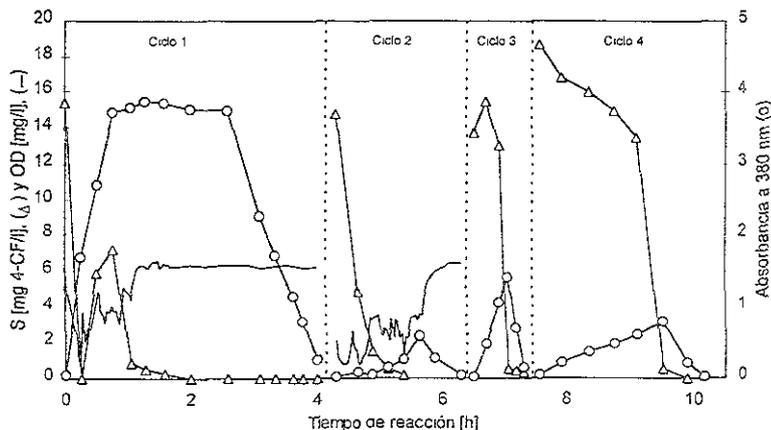


Figura 4.21. Cinéticas de degradación cuando se subestiman los parámetros del modelo.

### 4.3.5 Sobrestimación de parámetros

Así como la subestimación de parámetros generó problemas para el control del sistema, la sobrestimación también. A bajas concentraciones de sustrato fue mejor sobrestimar porque fue relativamente fácil identificar el final de la reacción. En la figura 4.22 (A) se aprecia que en la mínima concentración de sustrato estimado ( $S_{est}$ ), el OD en lugar de incrementarse hasta llegar a la saturación, empieza a disminuir y el programa mantuvo el  $S_{est}$  en un valor superior al mínimo (a) hasta que el OD llegó a la saturación.

Sin embargo, a altas concentraciones el error que generó la sobrestimación fue más grave, ya que el algoritmo no detectó el final de la reacción. Durante la saturación de oxígeno disuelto en el reactor se tiene únicamente respiración endógena por lo que el consumo de oxígeno es mínimo; pero si la concentración de sustrato es muy alta existe inhibición (Hill et al, 1992) y por tanto, poco consumo de oxígeno (figura 4.22 (B)).

Al tener poco consumo de oxígeno, el algoritmo no fue capaz de detectar en que parte de la ley de Haldane se encontraba la reacción ( $S_{real} < S^*$  o  $S_{real} > S^*$ ) por lo que empezó a llenar más rápido, ocasionando incremento de la concentración de sustrato real pero manteniendo el sustrato estimado en  $S^*$ . Por esta razón, al llegar el sustrato estimado al mínimo valor para finalizar la reacción, el OD prácticamente se encontró en la saturación y tuvo que pasar 30 minutos para obtener un mínimo de OD.

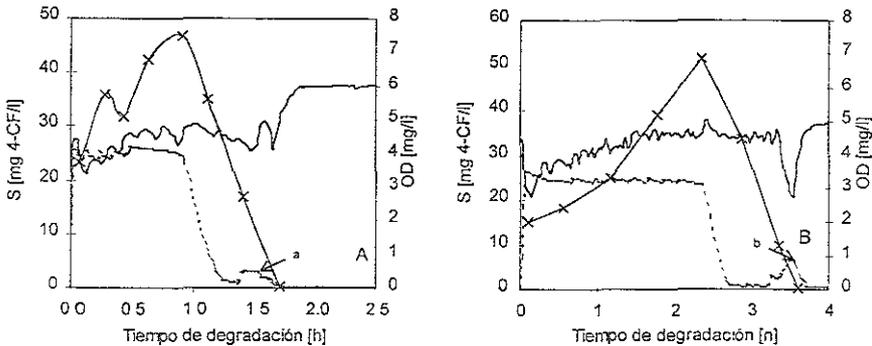


Figura 4.22. Cinéticas con sobrestimación de los parámetros del modelo. A:  $S_{en} = 175$  mg/l de 4-CF; B:  $S_{en} = 350$  mg/l de 4-CF. (x) sustrato medido, (- -) sustrato estimado, (-) oxígeno disuelto medido. a y b son los puntos donde permanece el sustrato hasta que se llega al mínimo de OD.

## 4.4 Estrategia alterna

Para comparar las estrategias sub óptima y de tiempo óptimo bajo las mismas condiciones, se probaron de forma alternada en el mismo reactor. Con ello se logró que ambas estrategias tuvieran parámetros similares.

### 4.4.1 Operación a concentración de 175 mg/l de 4-CF

Operando con estrategia alterna a una concentración de alimentación de 175 mg/l de 4-CF en donde el flujo de aire para el experimento 1 se mantuvo en  $1.5 \pm 0.2$  l/min, mientras que para el segundo experimento fue de 2- 2.5 l/min; con volumen de intercambio del 60 % y volumen de operación de 7 l en ambos casos.

En las figuras 4.23 y 4.24 se observan los tiempos de degradación en función de los ciclos de operación; en el experimento 1 el tiempo de degradación en los ciclos que operan con estrategia de tiempo óptimo fue 22 % menor que los de la estrategia sub óptima, sin embargo para el experimento 2 la diferencia fue del 9 % por cuestiones de aclimatación.

De acuerdo a los experimentos realizados, se observó que al operar con esta estrategia es muy difícil lograr valores significativamente diferentes entre un ciclo operado con tiempo óptimo y otro con sub óptima porque entra en juego el factor de la aclimatación de la biomasa ante los ciclos alternantes.

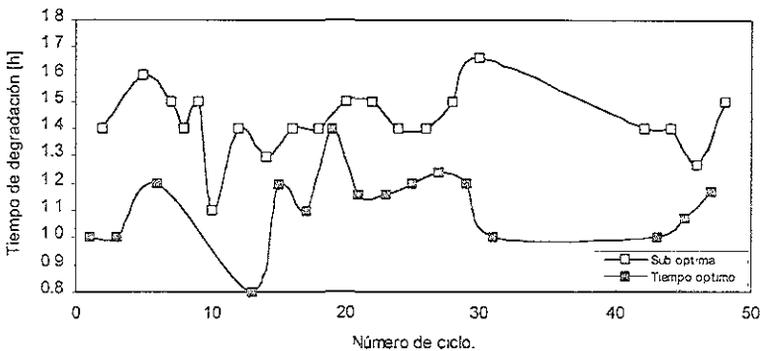


Figura 4.23. Tiempos de degradación en experimento 1 con estrategia alterna a  $S_{en} = 175$  mg/l de 4-CF.

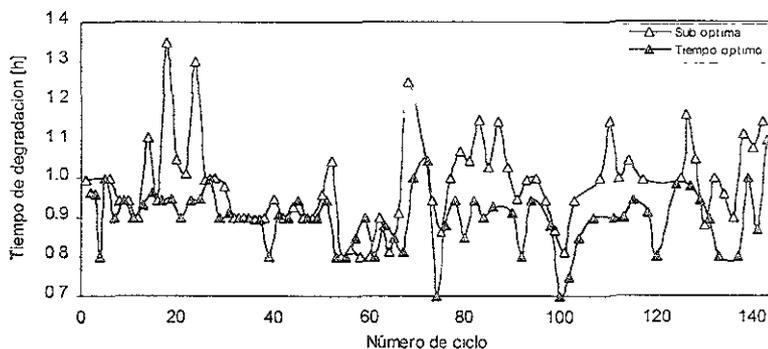


Figura 4.24. Tiempos de degradación en exp. 2 con estrategia alterna a  $S_{en} = 175$  mg/l de 4-CF

La tasa de degradación específica y volumétrica, además de la carga orgánica eliminada durante la operación del reactor con estrategia alterna se pueden ver en la tabla 4.5. Con la estrategia de tiempo óptimo se logró eliminar entre 7-16 % más materia orgánica que con la sub óptima, además la tasa de degradación volumétrica durante la operación con tiempo óptimo fue de un 8 a 22 % superior a la obtenida en los ciclos con la sub óptima.

Tabla 4.5. Variables de proceso para estrategia alterna con  $S_{en} = 175$  mg/l de 4-CF.

Variables de proceso	Experimento 1		Experimento 2	
	SUB ÓPTIMA	ÓPTIMA	SUB ÓPTIMA	ÓPTIMA
$q_x$ , mg 4-CF/h-g SSV	$19.2 \pm 1.8$	$24.7 \pm 3.4$	$29.5 \pm 3.5$	$32 \pm 3.3$
$q_v$ , mg 4-CF/l-h	$70.4 \pm 6.4$	$90.5 \pm 12.3$	$103 \pm 13$	$112.3 \pm 10.8$
$B_{ve}$ , kg DQO/m <sup>3</sup> -d	$2.1 \pm 0.14$	$2.5 \pm 0.2$	$2.8 \pm 0.3$	$3 \pm 0.2$

Con la estrategia propuesta se garantizó que las eficiencias de remoción se mantuvieran superiores al 99 % como 4-CF y como COT en un promedio de 95 % sin importar la forma de operación del reactor; esto se aprecia en la figura 4.25 en donde no se observan valores significativamente diferentes en las eficiencias para cada estrategia.

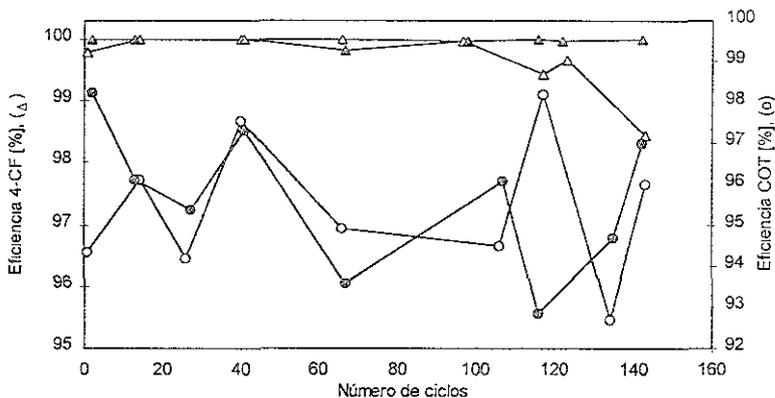


Figura 4.25. Eficiencia de degradación de 4-CF y COT durante la estrategia alterna. (◉ y Δ) operación con tiempo óptimo, (o y Δ) sub óptima.

En la figura 4.26 se muestran las cinéticas de consumo de 4-CF y OD para la operación alterna, en donde la figura A fueron ciclos realizados bajo la estrategia sub óptima y la B, con la de tiempo óptimo; las características de la biomasa durante este experimento se muestran en la tabla 4.6. En la figura A es fácil de identificar el final de la reacción porque el consumo de sustrato corre paralelo a la disminución de la concentración del oxígeno disuelto y cuando fue el mínimo se obtuvo la máxima degradación de 4-CF.

Para la figura B se trató de mantener la concentración de sustrato en  $S^*$  para obtener la mayor tasa de crecimiento específico, pero por ajustes en los parámetros del modelo no fue siempre posible. Sin embargo, ello no afectó la eficiencia de degradación porque al llegar a una concentración de sustrato estimado pequeña y sigue habiendo consumo de OD, el valor estimado permanece sin llegar al mínimo hasta llegar a la saturación de oxígeno.

Tabla 4.6. Características de la biomasa en estrategia alterna.

Variables de proceso	Experimento 1	Experimento 2
SSV, mg/l	3600 ± 50	3474 ± 286
SSV <sub>ef</sub> , mg/l	12	15 ± 7
IVL, ml/g	88	39 ± 5
V <sub>s</sub> , m/h	-	5 ± 0.6

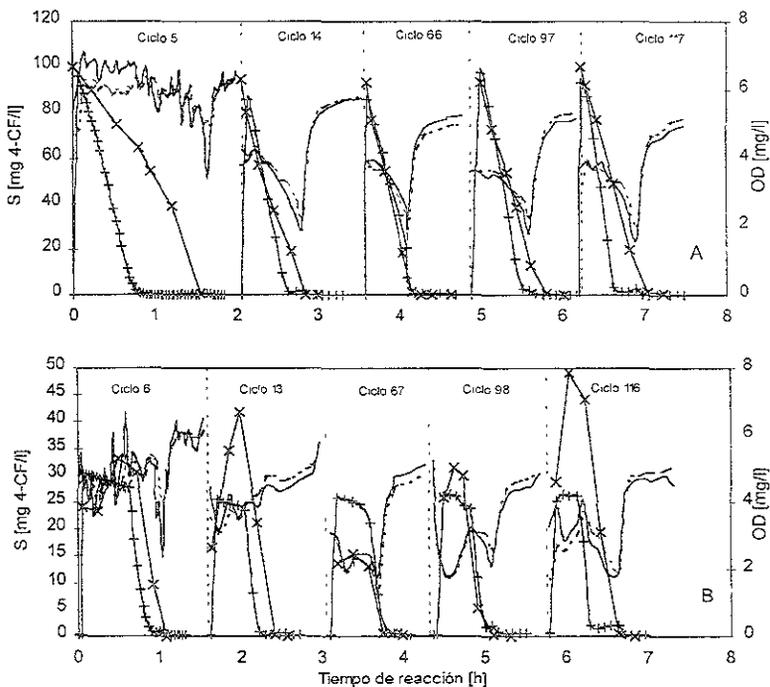


Figura 4.26. Cinéticas de degradación para estrategia alterna. A: ciclos operando con estrategia sub óptima, B: de tiempo óptimo. (+) sustrato estimado, (x) sustrato real, (- -) oxígeno disuelto estimado, (-) oxígeno disuelto real. Los ciclos 5 y 6 son del experimento 1, los restantes del 2.

#### 4.4.2 Operación a 350 mg/l de 4-CF

Como a menores concentraciones no se observaron diferencias significativas entre la estrategia sub óptima y de tiempo óptimo cuando operó de forma alternada en el mismo reactor, se aumentó la concentración de alimentación a 350 mg/l de 4-CF. El experimento que antecede a esta forma de operación fue la estrategia de tiempo óptimo con  $S_{cn} = 175$  mg/l de 4-CF y un tiempo de degradación de 1 h

En la figura 4.27 se observan las diferencias en el tiempo de degradación entre los ciclos que operaron con estrategia sub óptima y los de tiempo óptimo en función del número de ciclos. Fue clara la tendencia que presentaron los datos porque inicialmente el tiempo de

degradación para el ciclo que operó con estrategia de tiempo óptimo fue 37 % menos que el de la sub óptima, lo cual indicó la inhibición de los microorganismos ante altas concentraciones de sustrato.

Sin embargo, como se comentó en el subcapítulo anterior, operar de forma alterna en el reactor originó aclimatación en la biomasa; conforme transcurren los ciclos la diferencia entre los tiempos de degradación de cada estrategia se fue acortando hasta obtener una diferencia sólo del 5 % menor para la de tiempo óptimo.

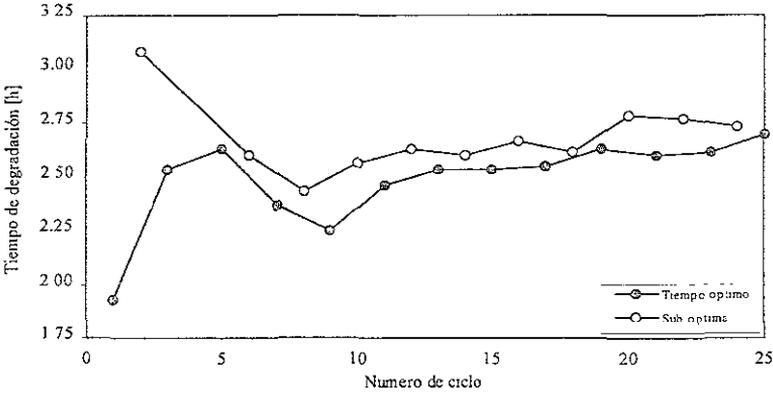


Figura 4.27. Tiempos de degradación en estrategia alterna a  $S_{en} = 350 \text{ mg/l}$  de 4-CF.

Lo anterior se puede apreciar con más detalle en la tabla 4.7 en donde se muestran los valores de la carga orgánica eliminada, así como las tasas de degradación. Como se observa, antes de operar con ciclos alternantes la operación fue con estrategia de tiempo óptimo a  $S_{en} = 175 \text{ mg/l}$  de 4-CF y en el primer ciclo alternante se probó con tiempo óptimo al doble de la concentración y las variables del proceso no fueron afectadas. Sin embargo, el ciclo 2 fue con la sub óptima y ahí se puede apreciar la disminución de las variables hasta en un 30 % para la tasa de degradación específica y 20 % en la carga orgánica eliminada por la inhibición de la biomasa ante altas concentraciones.

Tabla 4.7. Variables de proceso para estrategia alterna con  $S_{en} = 350$  mg/l de 4-CF.

Variables de proceso	ÓPTIMA	SUB ÓPTIMA		ÓPTIMA	
	$S_{en} = 175$ mg/l	INICIAL	FINAL	INICIAL	FINAL
$q_x$ , mg 4-CF/h-g SSV	$30 \pm 3.3$	21	21	30	22
$q_v$ , mg 4-CF/l-h	$90 \pm 10$	74	83	96	88
$B_{ve}$ , kg DQO/m <sup>3</sup> -d	$3 \pm 0.2$	2.5	2.8	3.1	3

Ello corrobora dos puntos, el primero es que la estrategia de tiempo óptimo logrará menores tiempos de degradación porque no estará expuesta a altas concentraciones que ocasionen la inhibición de la biomasa y segundo, operar con ciclos alternantes propició que la biomasa se aclimatará a una media entre la estrategia de tiempo óptimo y la sub óptima.

En la figura 4.28 se muestran las cinéticas de degradación para operación alterna en el interior del reactor, en donde los coeficientes del modelo están dados en la tabla A.6 del anexo. La pendiente de los datos (velocidad de reacción) de los ciclos con estrategia sub óptima disminuye conforme se operó el sistema. Por su parte, en la estrategia de tiempo óptimo se incrementó el tiempo de degradación.

Además, se puede observar que tan exactos fueron los parámetros del modelo y puntualizar que en dicho modelo no fue contemplado el fenómeno de adsorción del sustrato, por lo que al inicio el valor real fue menor al estimado.

El experimento se realizó con una media de sólidos suspendidos volátiles de  $3697 \pm 323$  mg/l, IVL =  $40 \pm 4$  ml/g y sólidos suspendidos volátiles en el efluente de  $15 \pm 3$  mg/l.

## 5. PERTURBACIONES

En los procesos de tratamiento de aguas residuales existen varios factores que afectan su eficiencia; en este capítulo se mencionan algunos que pueden alterar el buen funcionamiento del sistema de tratamiento propuesto y que debe ser contemplado dentro del control para evitar una inadecuada biodegradación de los compuestos tóxicos presentes en el agua residual.

### 5.1 Periodos de ayuno

Uno de los factores que perjudican el buen funcionamiento del reactor, es la desaclimatación de los microorganismos por la exposición a largos periodos de ayuno\* (Buitrón y Capdeville, 1995; Buitrón y Torres, 1998). En la figura 5.1 se observa la influencia del ayuno sobre el tiempo de degradación del sustrato. Los experimentos fueron realizados con biomasa aclimatada en donde para una alimentación de 175 mg/l de 4-CF el tiempo promedio de degradación fue de 1 h y después de estar expuesta al ayuno, el tiempo de degradación aumentó considerablemente.

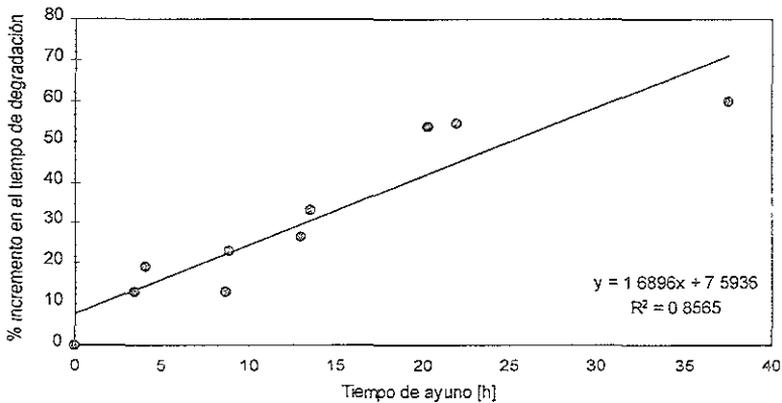


Figura 5.1. Influencia del periodo de ayuno sobre el tiempo de degradación.

\* Fenómeno en el cual se presenta una disminución de la capacidad de degradación de la biomasa al suprimirse la alimentación de sustrato.

Como se observa, después de 4 h de ayuno las pérdidas de actividad de la biomasa son evidentes y conforme es mayor este tiempo, el tiempo de degradación se incrementa hasta el 60 % y este efecto tendrá que ser contemplado dentro del estimador de parámetros para obtener un modelo que represente a la planta.

En la figura 5.2 se aprecia el respirograma de un ciclo anterior y dos posteriores a un periodo de ayuno. El primer ciclo terminó de degradar el sustrato en 1 h y permaneció durante 13 h sin alimentación de sustrato, únicamente en respiración endógena\* ; por ello el ciclo 2 tardó 1.35 h en degradar el sustrato, mientras que el ciclo 3 degradó en 1.05 h, por lo que el ciclo más afectado fue el posterior al periodo de ayuno y en los ciclos subsecuentes la actividad de los microorganismos rápidamente se recupera. Este comportamiento se observó en cada uno de los experimentos realizados.

Lo anterior muestra la importancia de tomar en cuenta esta variable en el diseño de los sistemas de tratamiento de aguas para garantizar su buen funcionamiento, porque en la medida de lo posible, si se quiere obtener la mayor cantidad de efluente tratado, se debe evitar que la biomasa esté expuesta a periodos de ayuno y en caso de presentarse, el algoritmo de control debe ser capaz de minimizar su influencia.

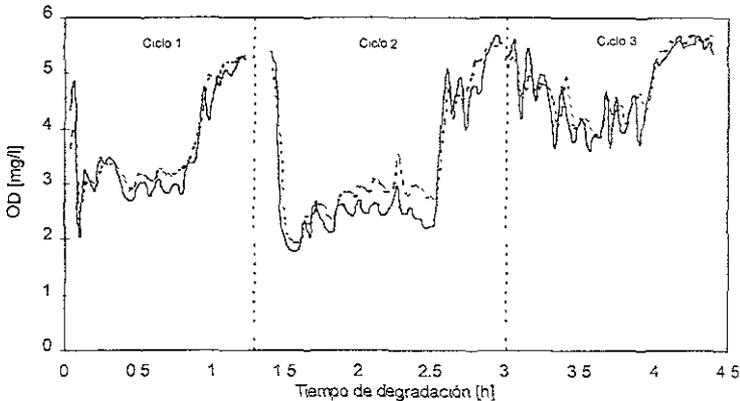


Figura 5.2. Respirograma durante un periodo de ayuno de 13 h. (—) oxígeno disuelto real y (- - -) oxígeno disuelto estimado.

\* La respiración endógena es el consumo de oxígeno únicamente por respiración de los microorganismos, ya que no utilizan el oxígeno para transformar el sustrato

## 5.2 Eliminación temporal de oxígeno en el sistema

Para la degradación de un compuesto orgánico por medio de un sistema aerobio es necesario la presencia de oxígeno y células vivas que sinteticen el compuesto. Sin la presencia de oxígeno, la mortandad de los microorganismos crece rápidamente y conforme mayor sea el tiempo de exposición a condiciones anaerobias, se intensifica el color oscuro de la biomasa.

La máxima exposición de la biomasa a condiciones anaerobias fue de 36 h y efectivamente su color fue oscuro, pero aún se encontraron bacterias facultativas que se reprodujeron rápidamente y en un plazo de 7 días el sistema operaba normalmente.

En la figura 5.3 se aprecian respirogramas de un ciclo anterior y posterior a la eliminación temporal de oxígeno del sistema por un periodo de 12 h con una  $S_{en} = 175$  mg/l de 4-CF. En el ciclo 1 después de finalizar la reacción, se suprimió el suministro de aire y se puede apreciar como afectó en el siguiente ciclo.

El consumo y la mínima concentración de oxígeno disuelto se aprecia claramente en el ciclo 1 y después del mínimo, rápidamente se obtuvo la saturación. Sin embargo, para el ciclo 2 el consumo se realizó en mayor tiempo y fue más difícil detectarlo, además de que la mínima concentración de OD no correspondió a la máxima degradación de sustrato porque la saturación de OD se dio paulatinamente.

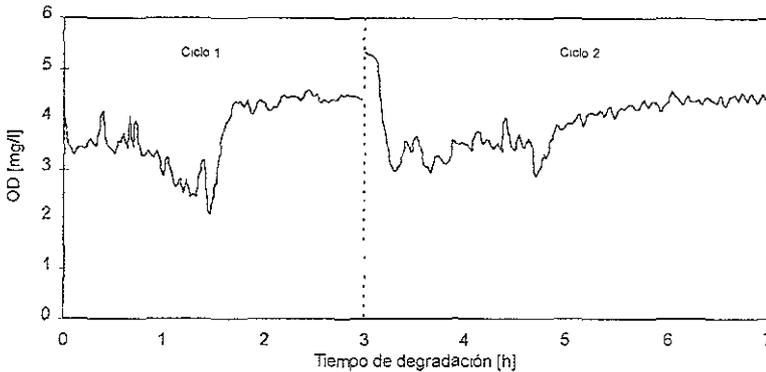


Figura 5.3. Respirogramas durante la eliminación temporal de aire en el reactor por 12 h.

### 5.3 Deficiencia de fósforo

Como ya se mencionó anteriormente, las deficiencias de nutrientes en el medio en el cual se desarrollan los microorganismos puede alterar o limitar su crecimiento (Metcalf y Eddy, 1991); un ejemplo se presentó por deficiencias de fósforo en el sistema.

Al preparar la solución madre de 4-clorofenol se añade NaOH para disolverlo. Si la solución preparada tiene demasiada sosa (al operar con altas concentraciones de 4-CF), la solución de alimentación al reactor puede quedar con un pH muy alcalino que ocasiona la precipitación del fósforo. La precipitación química de fósforo se realiza bajo valores de pH muy alcalinos porque los iones metálicos tales como el Ca (II), Al (III) y Fe (III) presentes en el agua de tratamiento reaccionan con el fósforo formando un precipitado (Metcalf y Eddy, 1991).

En el experimento realizado se usó en promedio 11 mg/l de fósforo en el reactor, al presentarse el fenómeno de la precipitación la cantidad presente se redujo a 5 mg/l porque el valor del pH se encontraba en  $9.3 \pm 0.5$ , propiciando que el compuesto tóxico no fuese mineralizado completamente.

En la figura 5.4 se aprecia como afectó la deficiencia de fósforo sobre la actividad de los microorganismos. Después de estar degradando el sustrato en el experimento anterior en un tiempo de 1 h. Conforme se operó sin la suficiente cantidad de fósforo en el medio, el tiempo de degradación aumentó hasta  $1.7 \pm 0.1$  h porque si bien se degradó el 4-CF, los intermediarios formados no. Esto último se aprecia en la figura 5.5, en donde se presenta una cinética donde el sustrato medido como 4-CF se va consumiendo, no así el carbono orgánico total.

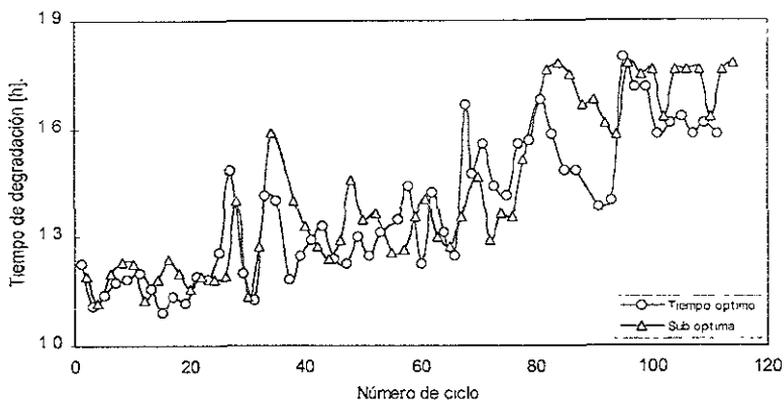


Figura 5.4. Influencia de la deficiencia de fósforo en el medio sobre el tiempo de degradación.

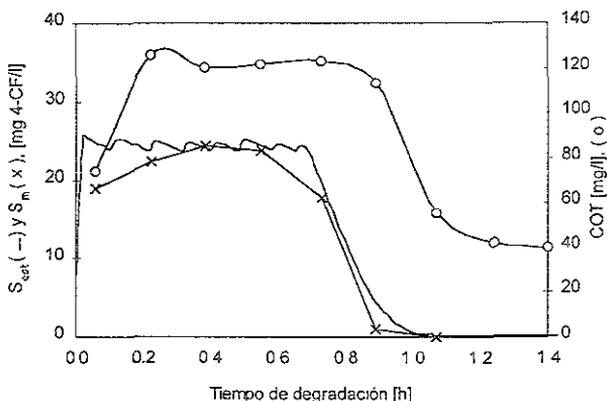


Figura 5.5. Cinética de degradación de 4-CF y COT del ciclo 3.

La baja en la degradación del COT se observa en la figura 5.6, porque aunque la eficiencia de degradación del 4-CF se mantuvo superior al 99 % a lo largo del experimento, las eficiencias de degradación de COT fueron inferiores al 80 %, cuando anteriormente se tuvieron degradaciones promedio del 95 %. La deficiencia en la degradación del COT propició que la actividad de la biomasa fuese disminuyendo, incrementando así el tiempo de degradación.

Para solucionar el problema de la precipitación del fósforo y evitar la alteraciones mencionadas, antes de agregar la solución de nutrientes y después de añadir la solución madre del 4-CF al tanque de alimentación, se reguló el pH en un valor de  $7.5 \pm 0.3$  con HCl.

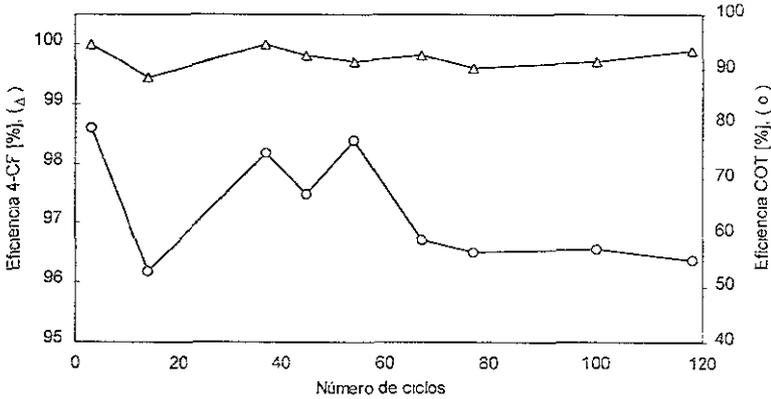


Figura 5.6. Eficiencias de degradación de 4-CF y COT durante operación con deficiencia de fósforo.

### 5.4 Picos de concentración

En el tratamiento de aguas residuales industriales se tiene el problema de las constantes variaciones tanto en flujo como en concentración de contaminantes presentes en el agua a tratar (Irvine et al, 1997). Así, cuando se realiza un lavado en alguna parte del equipo de la planta, se incrementa de forma puntual la concentración de contaminante en el agua residual.

La forma convencional de operación de un SBR no es capaz de minimizar el efecto provocado por ese pico en la concentración porque los microorganismos se ven afectados por el fenómeno de la inhibición ante altas concentraciones. Este efecto puede observarse en la figura 5.7 en donde se presenta el tiempo y la eficiencia de degradación en función del número de ciclos de operación de un reactor SBR en ciclos de 12 h.

En los puntos a, b y c los microorganismos reciben un choque de concentración de 300, 400 y 500 mg/l de 4-CF respectivamente, cuando su operación normal era a una concentración inicial en el interior del reactor de 200 mg/l. En el primer pico de

concentración aunque la actividad de la biomasa se vio afectada, al regresar a la operación con menor concentración ésta no disminuyó.

En dos ciclos anteriores al punto a, el tiempo de degradación fue de 4.6 h; durante el ciclo a una concentración mayor el sustrato se degradó en 7.5 h y la biomasa no sufrió serias alteraciones porque dos ciclos después, al regresar a la concentración de 200 mg/l se tuvo un tiempo de degradación de 4.7 h.

Si bien en el primer pico de concentración no se apreciaron cambios significativos en la actividad de la biomasa, para los siguientes dos picos a concentraciones más elevadas la influencia en los tiempos de degradación fue significativamente notoria. Al utilizar una alimentación de 762 mg/l de 4-CF la biomasa no completó la mineralización de sustrato en 12 h, lográndose una eficiencia de remoción del 84 % y los ciclos subsecuentes se vieron afectados tanto en eficiencia como en tiempo de degradación ya que no fue hasta 6 ciclos después que se obtuvieron los tiempos que se hacían antes del pico de concentración.

Cuando la alimentación de sustrato fue de 900 mg/l de 4-CF el tiempo de ciclo establecido no fue el suficiente para mineralizar el compuesto, por lo que su eficiencia disminuyó hasta el 65 % y los efectos sobre el tiempo de degradación fueron similares a los ocurridos con la concentración de 762 mg/l.

En la figura 5.8 se aprecia las cinéticas de degradación y respirogramas de la operación de un reactor SBR a 12 h de ciclos anteriores, durante y posterior a un pico de concentración en donde al duplicar la concentración de alimentación, la velocidad de reacción disminuyó considerablemente porque la tasa de degradación volumétrica pasó de 49.9 a 28.72 mg /l-h de 4-CF al duplicarse la concentración como ocurrió en el ciclo 11.

Además, la actividad de los microorganismos fue seriamente afectada porque si bien después del ciclo 11 la concentración de alimentación fue de 350 mg/l y la tasa de degradación volumétrica para el ciclo 13 fue de 22 mg /l-h de 4-CF y no fue sino hasta el ciclo 17 que se obtuvieron nuevamente valores de 50 mg/l-h de 4-CF.

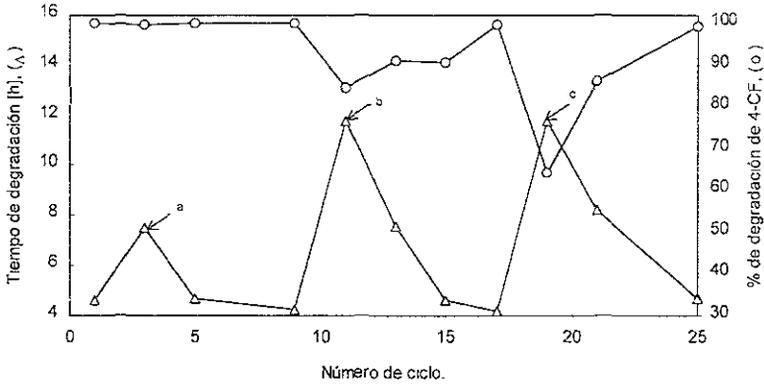


Figura 5.7. Efectos de picos de concentración sobre el tiempo y porcentaje de degradación de 4-CF en SBR a 12 h. a:  $S_{en} = 558$  mg/l de 4-CF; b:  $S_{en} = 762$  mg/l de 4-CF y c:  $S_{en} = 900$  mg/l de 4-CF.

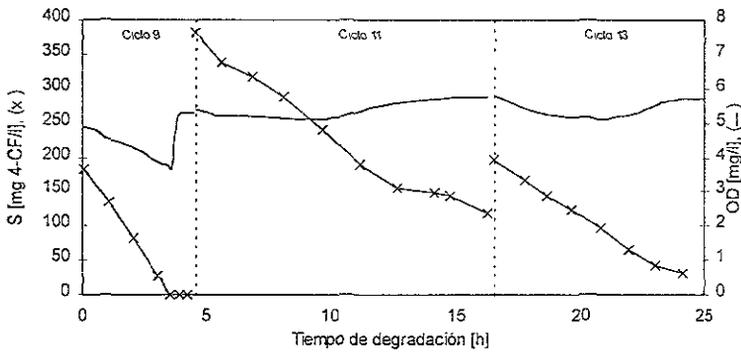


Figura 5.8. Cinéticas de degradación de ciclos anteriores, posteriores y durante un pico de concentración con estrategia SBR a 12 h. En los ciclos 9 y 13  $S_{en} = 350$  mg/l de 4-CF y en el ciclo 11,  $S_{en} = 762$  mg/l de 4-CF.

La figura 5.9 muestra la evolución de la biomasa durante la operación de un SBR a 12 en donde se observa como los microorganismos van pereciendo y las características de sedimentación se fueron deteriorando conforme transcurren los ciclos. La mortandad de los microorganismos se presentó por la forma de operación del reactor porque al emplearse altas concentraciones la cantidad de sólidos en el efluente después de un promedio de  $20 \pm 8$  mg/l de SSV se incrementó en el ciclo 11 a 40 mg/l.

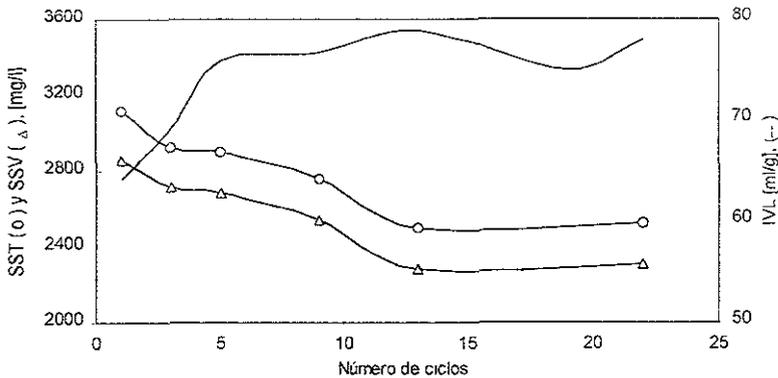


Figura 5.9. Evolución de la biomasa durante la operación SBR a 12 h con  $S_{en} = 350$  mg/l de 4-CF y picos de concentración.

Por su parte, con la estrategia de tiempo óptimo también se realizó un pico de concentración a  $S_{en} = 762$  mg/l de 4-CF y como era de esperarse los resultados fueron mucho más alentadores porque los microorganismos no fueron expuestos a altas concentraciones como en la estrategia SBR a 12 h. La figura 5.10 muestra los datos de sustrato y oxígeno disuelto durante la operación con estrategia de tiempo óptimo.

Como puede apreciarse, al aplicarse un pico de concentración en el ciclo 2, el tiempo de degradación aumentó de 5 a más de 8 h. Sin embargo, al regresarse nuevamente a la concentración de operación anterior, se obtuvo incluso tiempos de degradación inferior a las 5 h; esto por razones de aclimatación porque iniciar con valores aproximados de tiempos de degradación para la estrategia de tiempo óptimo y la SBR a 12 h antes de probar los picos de concentración, se operó el reactor con estrategia de tiempo óptimo en malas condiciones para que decayera la actividad de los microorganismos

Lo anterior demuestra que efectivamente con esta estrategia, la actividad de los microorganismos no disminuye al incrementarse la concentración de alimentación. Así, la tasa de degradación volumétrica para el ciclo 1 fue de 42.7 mg/l-h de 4-CF, para el ciclo 2 de 60 mg/l-h de 4-CF y en el ciclo 5 de 43.4 mg/l-h de 4-CF con un IVL = 48 ml/g y sólidos suspendidos volátiles en el reactor de 3100 mg/l.

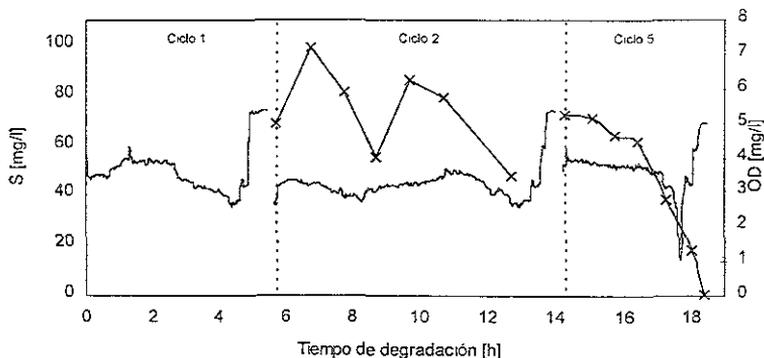


Figura 5.10. Cinéticas de degradación de ciclos anteriores, posteriores y durante un pico de concentración con estrategia de tiempo óptimo. En los ciclos 1 y 5  $S_{en} = 350$  mg/l de 4-CF y en el ciclo 2,  $S_{en} = 762$  mg/l de 4-CF.

Comparando ambas estrategias para una  $S_{en} = 762$  mg/l de 4-CF, se tiene que mientras que la eficiencia de remoción durante la estrategia SBR a 12 h fue del 84 %, en la de tiempo óptimo se obtuvo una degradación del 94 % con una tasa de degradación volumétrica de 60 mg/l-h de 4-CF en comparación con 28.72 mg/l-h de 4-CF obtenida en la operación del SBR a 12 h. Para mayor detalle, ver tabla 5.1.

Tabla 5.1. Variables del proceso antes, durante y posteriores a un pico de concentración.

Variables de proceso	SBR a 12 h			Tiempo óptimo		
	ANTES <sup>(1)</sup>	PICO <sup>(2)</sup>	DESPUÉS <sup>(1)</sup>	ANTES <sup>(1)</sup>	PICO <sup>(2)</sup>	DESPUÉS <sup>(1)</sup>
$q_x$ , mg 4-CF/g SSV-h	22	12.6	9.6	13.8	19.4	14.0
$q_v$ , mg 4-CF/l-h	49.9	28.7	22.0	42.7	60	43.4
$B_{ve}$ , kg DQO/m <sup>3</sup> -d	0.49	0.93	0.42	1.5	2.2	1.7

(1)  $S_{en} = 350$  mg/l de 4-CF;

(2)  $S_{en} = 762$  mg/l de 4-CF.

BIBLIOTECA

## 6. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir que el objetivo fundamental se alcanzó, es decir, se operó un proceso SBR controlado por la medición del oxígeno disuelto.

Durante el periodo de aclimatación de la biomasa, no fue factible aplicar control al sistema. Por un lado, el consumo de oxígeno no fue perceptible al menos en los primeros ciclos, además las características de sedimentación de la biomasa no fueron las adecuadas para intercambiar automáticamente un volumen dado. Ello hace pensar que para establecer el control de un sistema como el propuesto, primeramente se tendrá que realizar una previa aclimatación del inóculo.

Después del periodo de aclimatación, se logró que los tiempos de degradación disminuyeran hasta valores de 1.5 -2 h y las características de sedimentación y reproducción de biomasa fueran adecuadas para operar el sistema automáticamente. Para mejorar la actividad de la biomasa se implantaron algunas estrategias de control. Según los resultados obtenidos con cada una de las estrategias se puede concluir que:

*Utilizar una operación de SBR convencional a ciclos de 24 horas o fijando arbitrariamente en otro valor el tiempo de ciclo, no es muy conveniente porque la actividad de los microorganismos disminuye considerablemente. Por una parte, si el ciclo es demasiado largo, entra en juego el factor de ayuno y si es muy corto, puede resultar que resulte inferior al tiempo de degradación, lo cual provoca acumulación de sustrato dentro del reactor y la subsecuente inhibición de los microorganismos.*

Utilizando la concentración de oxígeno disuelto para llevar un seguimiento de la reacción se evitaban los inconvenientes de la estrategia antes mencionada. A pesar de las dificultades encontradas, se pudo mantener la calidad del inóculo tanto en la estrategia sub óptima como en la de tiempo óptimo. Ello permitió que se logaran altas cargas orgánicas de eliminación ( $3.1 \text{ kg DQO/m}^3\text{-d}$ ) y eficiencias de remoción superior al 99 % como 4-clorofenol y valores promedio del 95 % como carbono orgánico total.

Se demostró que con la estrategia de tiempo óptimo los tiempos de degradación disminuyeron entre un 7 y 30 % en comparación con la estrategia sub óptima y en 13 veces con la de ciclos de 24 h cuando se operó a bajas concentraciones.

En los primeros dos ciclos en operación alterna a alta concentración de sustrato se observó que existen diferencias significativas entre los tiempos de degradación entre cada una de las estrategias y que ésta puede aumentar conforme se opere a mayores concentraciones de sustrato. El tiempo de degradación de la estrategia en tiempo óptimo fue 37 % menor al obtenido durante el ciclo en estrategia sub óptima.

El control óptimo propuesto fue capaz de minimizar la influencia de perturbaciones. En el caso de los picos de concentración se observó la importancia de utilizar la estrategia de tiempo óptimo porque la actividad de la biomasa no sufrió alteración

Las estrategias sub óptima y de tiempo óptimo fueron las que demostraron la mayor eficiencia en cuanto a características de la biomasa, tiempos de degradación y cargas orgánicas eliminadas. Sin embargo, a pesar de que con la estrategia de tiempo óptimo se pudo lograr mayor volumen de agua tratada, aún tiene el inconveniente de la incertidumbre paramétrica. Es decir, cuando los parámetros del modelo fueron sobrestimados, la reacción puede concluirse antes de finalizar, lo cual origina acumulación de sustrato con la subsecuente disminución en la actividad de la biomasa.

Pero, si bien la estrategia sub óptima ya puede ser implantada sin mayor problema y a bajas concentraciones de sustrato puede tratar casi el mismo volumen de agua que la óptima; a altas concentraciones la diferencia en volumen tratado se incrementa considerablemente.

Con objeto de complementar el trabajo haría falta realizar algunas otras pruebas experimentales a altas concentraciones de sustrato e implantar un estimador de parámetros que fortalezca la estrategia de tiempo óptimo.

## BIBLIOGRAFÍA

AFNOR (1985). *Evaluation en milieu aqueux de la biodégradabilité aérobie "ultime" des produits organiques solubles*. Normalisation française, NFT, 90-312.

APHA, AWWA, WPCF (1992). *Standard methods for examination of water and wastewater*. American Public Health Association. 18th ed. EEUUA.

Bischoff, K.B. (1966). *Optimal continuous fermentation reactor design*. The Can. J. Chem. Eng., 281-284.

Buitrón, G. y Capdeville, B. (1992). *Computer optimization of a semicontinuous system for xenobiotics biodegradation*. Proceeding of European Symposium on Computer Applications in Process Engineering Toulouse, France, 29-34.

Buitrón, G. y Capdeville, B. (1995). *Enhancement of the biodegradation activity by the acclimation of the inoculum*. Environmental Technology. 16, 1175-1184.

Buitrón, G., González, A. y López-Marín, L.M. (1998). *Biodegradation of phenolic compounds by an acclimated activated sludge and isolated bacteria*. Wat. Sci. Tech. 37, (4-5), 371-378.

Buitrón, G. y Torres, A. R. (1998). *Influencia de la variación temporal del sustrato sobre la biodegradación de compuestos tóxicos*. XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Lima, Perú.

Cooper-Brown, S., Grady, C.P.L. Jr. y Tabak, H.H. (1990). *Biodegradation kinetics of substituted phenolics: demonstration of a protocol based on electrolytic respirometry* Wat. Res. 24, 853-861.

Fava, F., Armenante, P.M. y Kafkewitz, D. (1995). *Aerobic degradation and dechlorination of 2-chlorophenol, 3-chlorophenol and 4-chlorophenol by a Pseudomonas pickettii strain*. Letters in Applied Microbiology. 21, 307-312.

Häggblom, Max M. y Valo Risto, J. (1995). *Bioremediation of chlorophenol wastes*. Microbial Transformation and Degradation of Toxic Organic Chemical. Ed. Wiley-Liss, 389-419.

Hill, G.A., Milne, B.J. y Nawrocki, P.A. (1996). *Cometabolic degradation of 4-chlorophenol by Alcaligenes eutrophus*. Appl. Microbiol Biotechnol. 46, 163-168.

Irvine, R.L. y Ketchum, L.H. Jr. (1989). *Sequencing batch reactors for biological wastewater treatment*. CRC Critical Reviews in Environmental Control. 18, (4), 225-294.

Irvine, R.L., Wilderer, P.A. y Flemming, Hans-Curt. (1997). *Controlled unsteady state processes and technologies -an overview*. Wat. Sci. Tech. **35**, (1), 1-10.

Kennedy, M.S., Grammas, J. y Arbuckle, W.B. (1990). *Parachlorophenol degradation using bioaugmentation*. Res. J. W.P.C.F. **62**, 227-233.

Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Technology and Chemical* (1994). 4 th ed Vol 6, 156-166.

Lee, E. B. y Markus, L. *Foundations of Optimal Control Theory*. (1967). Jhn Wiley, New York, 576.

Luyben L.W. (1990). *Process modeling, simulation and control for chemical engineers*. Ed. McGraw-Hill. 2nd. ed. EEUUA.

Mendoza, C. y Buitrón, G. (1998). *Actividad de deshidrogenasa como medida de la actividad microbiana en un proceso biológico usado para la degradación de compuestos tóxicos*. Memorias del 1er Simposio Latinoamericano de Tratamiento de Agua y Residuos Industriales. Tomo I. México.

Metcalf y Eddy (1991). *Wastewater engineering, treatment, disposal and reuse*. Ed. McGraw Hill. 3rd. ed. EEUUA.

Moreno, J. and Buitrón, G. (1998). *Respirometry based optimal control of an aerobic bioreactor for the industrial waste water treatment*. Wat. Sci. Tech. **38**, (3), 219-226.

Parson, J.R. y Commandeur, L.C.M. (1990). *Degradation of halogenated aromatic compounds*. Biodegradation, 207-220.

Riegert, U., Heiss, G., Fischer, P. y Stolz, A. (1998). *Distal cleavage of 3-chlorocatechol by an extradiol dioxygenase to 3-chloro-2-hydroxymuconic semialdehyde*. Journal of Bacteriology. **180**, (11), 2849-2853.

Sáez, Pablo B. y Rittmann, Bruce E. (1991). *Biodegradation kinetics of 4- chlorophenol, an inhibitory co-metabolite*. Research Journal of the Water Pollution Control Federation. **63**, (6), 838-847.

Salvato, J. A. (1992). *Environmental Engineering and Sanitation*. ed John Wiley & Sons, U.S.A.

Scholze, R.J. Jr., Smith, E.D., et al. (1988). *Biotechnology for degradation of toxic chemicals in Hazardous wastes*. Noyes data corporation. U.S.A.

Spanjers, H., Olsson, G. y Klapwijk, A. (1993). *Determining influent short-term biochemical oxygen demand by combined respirometry and estimation*. Wat. Sci. Tech. 28, (11-12), 401-414.

Spanjers, H., Vanrolleghem, P.A., et al. (1998). *Respirometry in control of the activated sludge process: principles*. Scientific and technical report 7. IAWQ. Great Britain.

Wesley Eckenfelder, W. y Grau, Petr. (1992). *Activated sludge process design and control: theory and practice*. Water Quality Management Library. Vol. 1. EEUUA.

Winkler, A. (1994). *Tratamiento biológico de aguas de desecho*. Ed. Limusa, México.

Wiggins, B., Jones, S. y Alexander, M. (1987). *Explanations for the acclimation period preceding the mineralization of organic chemicals in aquatic environments*. Applied and Environmental Microbiology. 53, (4), 791-796.

## ANEXO

### A.1 Coeficientes del modelo durante la aclimatación

Tabla A.1. Evaluación de los coeficientes del modelo matemático en base a cinéticas de aclimatación de experimento 2.

Ciclo	$\mu^*$ , h <sup>-1</sup>	$\mu_m$ , h <sup>-1</sup>	$K_s$ , mg/l	$K_l$ , mg/l	$S^*$ , mg/l
4	0.00120	0.0042	6.85	4.44	5.5
8	0.00276	0.0065	3.23	7.02	4.8
10	0.00127	0.1000	1163	0.40	22.73
21	0.01091	0.0653	43.11	6.94	17.30
24	0.00935	0.0202	9.19	27.5	15.89
28	0.01388	0.0571	17.73	7.32	11.39
41	0.01427	0.1206	51.73	3.73	13.89
46	0.02250	0.0823	13.12	7.40	10.51

Tabla A.2. Evaluación de los coeficientes del modelo matemático en base a cinéticas de aclimatación de experimento 3.

Ciclo	$\mu^*$ , h <sup>-1</sup>	$\mu_m$ , h <sup>-1</sup>	$K_s$ , mg/l	$K_l$ , mg/l	$S^*$ , mg/l
3	0.00107	0.0102	47.53	2.59	11.09
6	0.00220	0.0051	4.77	10.59	7.11
9	0.00470	0.0080	2.16	18.21	6.28
11	0.00440	0.0226	35.05	8.30	17.06
15	0.00688	0.0659	104.46	5.68	24.35
27	0.00898	0.2017	239.40	2.03	22.07
41	0.00990	0.0166	3.07	27.33	9.16

## A.2. Volumen de intercambio durante la aclimatación

En la etapa de aclimatación las características de sedimentación no fueron las más adecuadas, principalmente al inicio de cada uno de los experimentos; ello ocasionó que se tuviese que ir variando el volumen de intercambio en el reactor como se aprecia en la figura A.1.

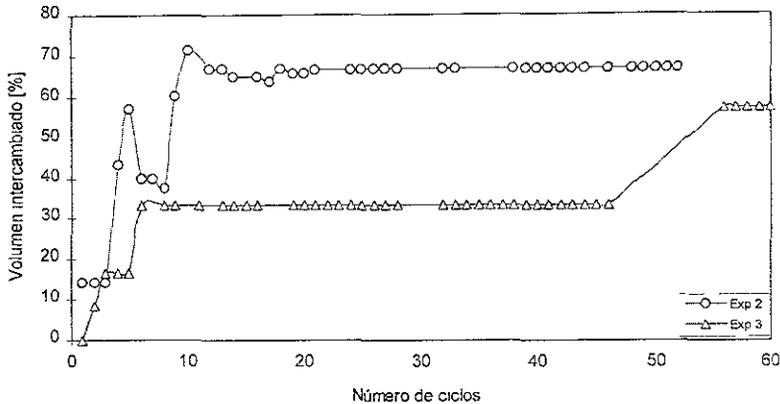


Figura A.1. Volumen de intercambio en función del número de ciclos durante la etapa de aclimatación.

## A.3 Parámetros del modelo matemático durante estrategias de control

Para que la estimación del sustrato durante la estrategia de tiempo óptimo primordialmente, fuese satisfactoria fue necesario que los coeficientes del modelo se ajustaran al comportamiento real de la planta. Como no se contó con un estimador de parámetros fuera de línea; en base a algunas cinéticas ocurridas bajo estrategia sub óptima se obtuvieron los parámetros que sirvieron como base para el modelo. Sin embargo, el ajuste final se realizó a prueba y error.

En las tablas de la A.3 a A.6 se muestran los coeficientes empleados durante las estrategias de tiempo óptimo y alterna para  $S_{en} = 175$  y  $350$  mg/l de 4-clorofenol

Tabla A. 3 Parámetros del modelo en estrategia de tiempo óptimo con  $S_{en} = 175$  mg/l de 4-CF.

Ciclo	$\mu^{*(1)}$	$\mu_m^{(1)}$	$SSV_{est}^{(2)}$	$K_I^{(3)}$	$K_S^{(3)}$	$K_{La}^{(1)}$	$S^*(3)$	$Y_{X/S}^{(4)}$
1	0.007	0.0113	2200	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
3	0.0125	0.0202	2200	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
9	0.015	0.0242	2000	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
10	0.0125	0.0202	-	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
16	0.016	0.0258	2229	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
17	0.02	0.0323	2232	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
18	0.016	0.0258	2234	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
25	0.019	0.0307	2390	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
37	0.02	0.0323	2451	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
38	0.019	0.0307	2437	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
39	0.019	0.0307	2300	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
48	0.019	0.0307	2274	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
49	0.019	0.0307	2431	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
50	0.019	0.0307	2468	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
71	0.019	0.0307	2500	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
72	0.0185	0.0299	2501	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
73	0.017	0.0275	2500	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
82	0.017	0.0275	2565	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
83	0.016	0.0258	2502	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
84	0.015	0.0242	2531	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
94	0.016	0.0258	2458	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
95	0.016	0.0258	2482	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
116	0.016	0.0258	2463	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
117	0.016	0.0258	2464	81.25	7.6923	13.5	25	0.3

Tabla A. 4 Parámetros del modelo en estrategia de tiempo óptimo con  $S_{en} = 350$  mg/l de 4-CF.

Ciclo	$\mu^{*(1)}$	$\mu_m^{(1)}$	$SSV_{est}^{(2)}$	$K_I^{(3)}$	$K_S^{(3)}$	$K_{La}^{(1)}$	$S^{*(3)}$	$Y_{X/S}^{(4)}$
1	0.0055	0.0071	2600	170.3	3.67	13.5	25	0.3
6	0.008	0.0103	2635	170.3	3.67	13.5	25	0.3
10	0.006	0.0078	-	170.3	3.67	13.5	25	0.3
14	0.0055	0.0071	3522	170.3	3.67	13.5	25	0.3
19	0.007	0.0091	-	170.3	3.67	13.5	25	0.3
31	0.0092	0.0119	3700	170.3	3.67	13.5	25	0.3

Tabla A. 5. Parámetros del modelo en estrategia alterna con  $S_{en} = 175$  mg/l de 4-CF y  $Y_{X/O} = 2.2$  mg SSV/mg OD.

Ciclo	$\mu^{*(1)}$	$\mu_m^{(1)}$	$SSV_{est}^{(2)}$	$K_I^{(3)}$	$K_S^{(3)}$	$K_{La}^{(1)}$	$S^{*(3)}$	$Y_{X/S}^{(4)}$
1	0.02	0.025	-	125	5	13.5	25	0.3
2	0.02	0.028	-	125	5	13.5	25	0.3
13	0.02	0.028	-	125	5	13.5	25	0.3
14	0.02	0.028	-	125	5	13.5	25	0.3
40	0.021	0.0294	-	125	5	13.5	25	0.3
66	0.021	0.0294	-	125	5	13.5	25	0.3
67	0.021	0.0294	-	125	5	13.5	25	0.3
97	0.020	0.0323	-	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
98	0.020	0.0323	-	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
106	0.021	0.0339	-	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
116	0.021	0.0339	-	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
117	0.021	0.0339	-	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
122	0.019	0.0307	-	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
123	0.019	0.0307	-	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
145	0.020	0.0323	-	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
146	0.020	0.0323	-	81.25	7.6923	13.5	25	0.3

Tabla A. 6. Parámetros del modelo en estrategia alterna con  $S_{cn} = 350$  mg/l de 4-CF.

Ciclo	$\mu^*$ <sup>(1)</sup>	$\mu_m$ <sup>(1)</sup>	SSV <sub>csi</sub> <sup>(2)</sup>	$K_l$ <sup>(3)</sup>	$K_s$ <sup>(3)</sup>	$K_{La}$ <sup>(1)</sup>	$S^*$ <sup>(3)</sup>	$Y_{X/S}$ <sup>(4)</sup>
1	0.011	0.0178	2769	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
2	0.011	0.0178	2745	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
5	0.012	0.0194	2800	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
11	0.01	0.0162	2691	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
12	0.013	0.0210	2758	81.25	7.6923	13.5	25	0.3
18	0.015	0.0169	2770	390.6	1.6	13.5	25	0.3
19	0.017	0.0275	2800	162.5	15.4	13.5	25	0.3
25	0.01	0.0123	2800	301.6	4.06	13.5	35	0.3

<sup>(1)</sup> h<sup>-1</sup>

<sup>(2)</sup> mg/l de SSV

<sup>(3)</sup> mg/l de 4-CF

<sup>(4)</sup> mg SSV/mg 4-CF