



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN  
NICOLÁS DE HIDALGO**



FACULTAD DE BIOLOGÍA  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**Simulación de un biorreactor con membranas integrando la  
producción de bioplásticos al tratamiento de aguas residuales**

**TESIS**

que para obtener el título de

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

Presenta:

**Ing. Francisco Ramiro Reyes Romero**

Asesor de tesis:

**Dr. Julio César Orantes Ávalos**

Morelia, Michoacán, febrero de 2020

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Al programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

Al Dr. Julio César Orantes Ávalos.

Al Dr. Marco Antonio Martínez Cinco.

A mi mesa sinodal, Dr. Rafael Huirache Acuña, Mta. Abril Munro Rojas y Mto. Isaías Negra Jiménez.

A mis compañeros y amigos Larissa, Paulo, Jorge, Salvador y Eric.

## DEDICATORIA

A mi madre, eterna luz que me ha ayudado a atravesar la fría oscuridad. Porque siempre has estado ahí en los momentos más oscuros y en las alegrías más grandes. Gracias por tu apoyo, tu amor y tus ánimos. Sé que no lo hubiera logrado sin ti.

A mi padre, que ha sido la piedra sobre la que hemos apoyado nuestros avances. Gracias por compartirme tus consejos y experiencia de vida.

A mis hermanos, eternos compañeros de viaje y espejos en los que reflejamos nuestros logros y también nuestros errores. Gracias por estar ahí para pelear y reírnos.

A toda mi familia y amigos, que han enriquecido tanto mi vida.

A Memo Flores, amigo y maestro. Sin tus consejos y regaños no hubiera tenido el valor de entrar a la maestría.

A las bonitas personas que cruzaron su camino conmigo. Para bien o para mal sus importantes lecciones y experiencias compartidas me ayudaron a ser la persona que ahora soy.

A Dios, La Vida y El Universo.

Cuando sientas que estas en el fondo,  
el único lugar a donde puedes ir es para arriba.

No tengas miedo del dolor, ni del miedo mismo.  
Por qué lo mismo que la alegría y el valor,  
son el abono de tu crecimiento personal.

## Resumen

Se simuló la producción de polihidroxicanoatos (PHA) acoplado el proceso a un biorreactor con membrana (BRM). Para ello se reprodujo un modelo digital de un BRM utilizando el software GPS-X y de esta manera se observó el rendimiento en la producción teórica de PHA. Para la simulación se implementó el modelo matemático Activated Sludge Model No. 3 (ASM3) desarrollado por la Asociación Internacional del Agua (IWA), ya que dentro de sus procesos incluye el almacenamiento celular de PHA, representado con la variable  $X_{STO}$ . Las características del sustrato y las condiciones de operación del BRM se basaron en el trabajo experimental realizado por (Loeza, 2017); en el cual el BRM se alimentó con dos sustratos de agua residual sintética fabricados a partir de ácido acético y glucosa. La variable independiente fue la carga orgánica, la cual se varió entre valores de 0.01 y 0.5 mgDQO/mgSSV\*d. Se obtuvo la mayor tasa teórica de producción de PHA para el sustrato a base de ácido acético con una carga orgánica de 0.5 mgDQO/mgSSV\*d, la cual arrojó un resultado de 11.9% del peso seco celular. Por su parte la mayor tasa teórica de producción para el sustrato a base de glucosa se logró con una carga orgánica de 0.4 mgDQO/mgSSV\*d, obteniéndose un resultado de 9.83 del peso seco celular.

## Abstract

The production of polyhydroxyalkanoates (PHA) was simulated by coupling the process to a membrane bioreactor (BRM). In order to do this, a digital model of a BRM was reproduced using GPS-X software and in this way the performance in the theoretical production of PHA was observed. For the simulation, the mathematical model Activated Sludge Model No. 3 (ASM3) developed by the International Water Association (IWA) was implemented, since it includes PHA cell storage, represented by the  $X_{STO}$  variable. The characteristics of the substrate and the operating conditions of the BRM were based on the experimental work carried out by (Loeza, 2017); in which the BRM was fed with two synthetic wastewater substrates manufactured from acetic acid and glucose. The independent variable was the organic load, which varied between values of 0.01 and 0.5 mgCOD/mgSSV\*d. The highest theoretical rate of PHA production was obtained for the substrate based on acetic acid with an organic load of 0.5 mgCOD/mgSSV\*d, which yielded a result of 11.9% of the dry cell weight. On the other hand, the higher theoretical production rate for the glucose-based substrate was achieved with an organic load of 0.4 mgCOD/mgSSV\*d, obtaining a result of 9.83 of the dry cell weight.

## Palabras clave

Simulación, Modelo, BRM, PHA, Agua residual, GPS-X, ASM3.

## Contenido

|  |    |
|--|----|
| Resumen .....  | 4  |
| Contenido .....  | 5  |
| Índice de tablas.....  | 7  |
| Índice de figuras .....  | 9  |
| Tabla de abreviaturas .....  | 11 |
| 1. Introducción.....   | 13 |
| 2. Marco conceptual .....  | 15 |
| 2.1 Hipótesis .....  | 15 |
| 2.2 Objetivos .....  | 15 |
| 2.2.1 Objetivo General.....  | 15 |
| 2.2.2 Objetivos Particulares.....  | 15 |
| 2.3 Justificación.....   | 16 |
| 3. Marco teórico.....  | 19 |
| 3.1 Biopolímeros sintetizados por bacterias (PHA).....                                       | 19 |
| 3.1.1 Producción actual de PHA.....  | 22 |
| 3.1.2 Aplicaciones y usos de los PHA .....   | 26 |
| 3.2 Biorreactores con membrana (BRM).....  | 28 |
| 3.3 Modelos matemáticos y simulación: una herramienta para estudiar y mejorar procesos ..... | 33 |
| 3.3.1 Modelos matemáticos de biomasa en suspensión .....                                     | 35 |
| 3.3.2 Hipótesis de bi-sustrato y de decaimiento-regeneración celular.....                    | 38 |
| 3.3.3 Modelos ASM1 y ASM3.....   | 39 |
| 3.3.4 Componentes y procesos del ASM3.....   | 42 |
| 3.3.5 Descripción del sistema matricial de los modelos ASM.....                              | 43 |
| 3.3.6 GPS-X .....  | 45 |
| 3.4 Antecedentes. ....   | 47 |
| 4. Materiales y métodos.....   | 49 |
| 4.1 Modelo físico.....   | 49 |
| 4.1.1 Características del reactor.....   | 49 |
| 4.1.2 Condiciones experimentales y características del influente.....                        | 50 |
| 4.2 Modelo digital .....   | 53 |

|  |    |
|--|----|
| 4.2.1 Definición del modelo digital .....                        | 53 |
| 4.3 Calibración del modelo digital .....                         | 59 |
| 4.3.1 Evaluación de parámetros del influente .....               | 60 |
| 4.3.2 Datos de entrada y ajuste de parámetros del influente..... | 61 |
| 4.3.3 Protocolo de calibración .....                             | 63 |
| 5. Resultados y discusión .....                                  | 65 |
| 5.1 Ajuste de parámetros del influente .....                     | 65 |
| 5.2 Selección de parámetros cinéticos.....                       | 67 |
| 5.3 Análisis de sensibilidad .....                               | 72 |
| 5.4 Calibración y validación del modelo .....                    | 78 |
| 5.5 Simulación con diferentes cargas orgánicas .....             | 82 |
| 5.6 Remoción de materia orgánica y calidad del efluente .....    | 87 |
| 6. Conclusiones .....  | 92 |
| Anexos.....  | 93 |
| Referencias.....   | 96 |

## Índice de tablas

|  |    |
|--|----|
| <i>Tabla 3-1. Propiedades físicas de diferentes tipos de PHA y su comparación con las observadas para plásticos derivados del petróleo (Babel y Steinbüchel 2001 en González 2013).</i>  | 21 |
| <i>Tabla 3-2. Principales nutrientes cuya limitación da lugar a la producción de PHA en diferentes microorganismos (Babel y Steinbüchel 2001 en González 2013).</i>  | 22 |
| <i>Tabla 3-3. Peso molecular reportado para PHA producidos por diferentes bacterias (Babel y Steinbüchel 2001 en González 2013).</i>   | 23 |
| <i>Tabla 3-4. Modelos desarrollados por la IWA y otros que también se desarrollaron a partir de estos (Henze et al., 2017).</i>  | 37 |
| <i>Tabla 3-5. Componentes solubles y particulados del modelo ASM3 (Henze, 2000). <math>X_{BH}</math>, <math>X_{BA}</math> y <math>X_{STO}</math> al ser materia biodegradable el modelo les asigna unidades de DQO.</i>  | 43 |
| <i>Tabla 3-6. Ejemplo de notación matricial ilustrada con un modelo de crecimiento heterótrofo en medio aerobio, del modelo Mantis (Mejía, 2017).</i>  | 44 |
| <i>Tabla 3-7. Comparativa entre los distintos simuladores disponibles en el mercado (Hydromantis, 2015, Mejía, 2017).</i>  | 46 |
| <i>Tabla 4-1. Características y especificaciones del módulo de membranas (Loeza, 2017).</i>  | 50 |
| <i>Tabla 4-2. Características iniciales de la suspensión (Loeza, 2017).</i>  | 51 |
| <i>Tabla 4-3. Características de los cuatro diseños de agua residual sintética, para dos fuentes de carbono y dos cargas orgánicas (Loeza, 2017).</i>  | 52 |
| <i>Tabla 4-4. Librerías disponibles en el software GPS-X.</i>  | 54 |
| <i>Tabla 4-5. Librería CNLIB y sus modelos compatibles. Se muestran las variables utilizadas por cada modelo. La nomenclatura para las variables mostrada es la nomenclatura usada por el software GPS-X.</i>  | 55 |
| <i>Tabla 4-6. Comparación de las variables y fracciones que se pueden ingresar en los modelos del influente bodbased y codfractions para la librería CNLIB. La nomenclatura de las variables es la nomenclatura usada por el software GPS-X.</i>   | 56 |
| <i>Tabla 4-7. Fracciones y relaciones para el influente a partir de los datos experimentales.</i>  | 60 |
| <i>Tabla 5-1. Valores ingresados para la caracterización del influente de la primera corrida de calibración. Los valores en azul fueron los ingresados. La nomenclatura de las variables es la nomenclatura usada por el software GPS-X.</i>   | 66 |
| <i>Tabla 5-2. Lista de los parámetros cinéticos de la biomasa heterótrofa activa, seleccionados para el análisis de sensibilidad y calibración del modelo. En esta se muestran los valores por default del modelo, los valores propuestos para este estudio y los valores típicos usados en la literatura. (Referencias: 1) Belandria, 2012.; 2) Boursier et al., 2004.; 3) Chen et al., 2016; 4) Cokgör et al., 1998.; 5) Cox, 2004.; 6) Di Trapani et al., 2010.; 7) Díaz, 2003.; 8) Espinosa-Rodríguez et al., 2012.; 9) Hauduc, 2009.; 10) Henze et al., 2000.; 11) Hulsbeek et al., 2002.; 12) Leyva et al., 2014.; 13) Mannina &amp; Viviani, 2009.; 14) Petersen et al., 2002.; 15) Plattes et al., 2007.; 16) Rogel, 2013.; 17) Wyffels et al., 2004).</i> | 69 |
| <i>Tabla 5-3. Lista de los parámetros cinéticos de la biomasa autótrofa activa, de la hidrólisis y rendimiento de la biomasa, seleccionados para el análisis de sensibilidad y calibración del</i>   |    |

modelo. En esta se muestran los valores por default del modelo, los valores propuestos para este estudio y los valores típicos usados en la literatura. (Referencias: 1) Belandria, 2012.; 2) Boursier et al., 2004.; 3) Chen et al., 2016; 4) Cokgör et al., 1998.; 5) Cox, 2004.; 6) Di Trapani et al., 2010.; 7) Díaz, 2003.; 8) Espinosa-Rodríguez et al., 2012.; 9) Hauduc, 2009.; 10) Henze et al., 2000.; 11) Hulsbeek et al., 2002.; 12) Leyva et al., 2014.; 13) Mannina & Viviani, 2009.; 14) Petersen et al., 2002.; 15) Plattes et al., 2007.; 16) Rogel, 2013.; 17) Wyffels et al., 2004).

.....70

Tabla 5-4. Variación de los valores cinéticos para la biomasa heterótrofa y los respectivos valores obtenidos para  $X_{STO}$ . En este caso correspondientes a la primera carga orgánica (0.1mgDQO/mgSSV\*d) para el ácido acético. Las unidades para  $X_{STO}$  dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable. ....79

Tabla 5-5. Resultados de la calibración para ambos sustratos, se utilizaron las condiciones de la primera carga orgánica. Las unidades para  $X_{STO}$  dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable. ....80

Tabla 5-6. Resultados de la validación del modelo para ambos sustratos, se utilizaron las condiciones de la segunda carga orgánica. Las unidades para  $X_{STO}$  dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable. ....80

Tabla 5-7. Resultados de la simulación para las cargas orgánicas seleccionadas de ambos sustratos. Se muestran además resultados de PHA producidos con aguas residuales de otras investigaciones, contrastándose sus mayores rendimientos en la producción de PHA. Cabe mencionar que el sistema usado en esos estudios fue el sistema SBR. ....86

Tabla 5-8. Resultados de la DQO en el efluente y porcentaje de remoción para cada una de las cargas orgánicas y para ambos sustratos. ....88

Tabla 5-9. Todos los valores verificados para el nitrógeno total en el efluente cumplen con los límites máximos permisibles de la norma. ....88

Tabla 5-10. Los valores para SST en el efluente para todas las cargas orgánicas son menores a los límites máximos permisibles especificados en la norma. ....89



## Índice de figuras

|  |    |
|--|----|
| <i>Figura 2-1. Gráfica en la que se muestra al plástico como el material menos reciclado entre los años 1990 y 2010. (Conde Ortiz, 2012).</i>  | 16 |
| <i>Figura 2-2. En el año 2015 solamente el 9% del plástico generado fue reciclado, mientras que el 12% fue incinerado. El restante 79% terminó acumulándose en rellenos o directamente en el medio ambiente (Credit Suisse, 2019).</i>   | 17 |
| <i>Figura 3-1. Clasificación de los biopolímeros de acuerdo a su origen y materia prima utilizada para su producción. (Modificado de Valero et al, 2013).</i>  | 19 |
| <i>Figura 3-2. Estructura general de los PHA, y ejemplos de su nomenclatura y símbolo según la longitud y posición de la cadena lateral (R) (González 2013).</i>   | 20 |
| <i>Figura 3-3. Esquema del gránulo de PHA acumulado intracelularmente. Se aprecia la membrana que lo rodea en la que se encuentran enzimas polimerasas y despolimerasas. (González 2013).</i>  | 20 |
| <i>Figura 3-4. Clasificación de los PHA según su composición monomérica (González et al 2013).</i>   | 21 |
| <i>Figura 3-6. Vista general de los procesos de membranas: clasificación, rango de tamaños y tipo de materia que retienen (Henze, 2017).</i>   | 30 |
| <i>Figura 3-5. Fases del tren de tratamiento para un BRM. Se aprecia como el tanque de lodos activados, el clarificador secundario y el tratamiento terciario pueden ser sustituidos por un BRM. (Tomado de <a href="http://www.europembr.com/images/content/1/c39_proceso_MBR_c39.jpg">http://www.europembr.com/images/content/1/c39_proceso_MBR_c39.jpg</a>, 2012).</i>  | 31 |
| <i>Figura 3-7. Flujo de DQO en el ASM1 y ASM3. En el ASM1 los organismos heterótrofos usan la DQO en un esquema de reacciones cíclicas: el decaimiento alimenta la hidrólisis y dispara un crecimiento adicional, los nitrificantes decaen y aumentan el crecimiento heterótrofo, los organismos heterótrofos y autótrofos no pueden ser completamente separados, solamente existen dos puntos de entrada de oxígeno. En el ASM3 los heterótrofos y autótrofos son completamente separados, no existe flujo de DQO de un grupo a otro, existiendo diferentes puntos de entrada de oxígeno (Henze, 2000).</i> | 41 |
| <i>Figura 3-8. Flujo y degradación de la DQO en el modelo ASM1 (A) y modelo ASM3 (B). se puede observar que la recirculación de DQO en el modelo ASM3 se ha eliminado y se incorpora el almacenamiento de sustancias de reserva (Henze et al., 2017).</i>  | 41 |
| <i>Figura 4-1. Esquema de operación del BRM y sus componentes (Loeza, 2017).</i>   | 49 |
| <i>Figura 4-2. Módulo de membranas del reactor. a. Vista frontal. b. Vista de cara superior. ....</i>  | 50 |
| <i>Figura 4-3. Iconos y conectores del modelo digital que indican los componentes y secuencia de flujo del sistema. ....</i>   | 53 |
| <i>Figura 4-4. Selección de modelos para cada uno de los objetos del modelo digital. ....</i>  | 54 |
| <i>Figura 4-5. Diagrama de flujo para la toma de decisión del modo operativo para el BRM (Henze et al., 2017).</i>   | 58 |
| <i>Figura 4-6. Selección del modelo operativo para el BRM, para este caso modelo simple sin considerar retrolavados ni presión transmembranal. ....</i>  | 58 |

|  |           |
|--|-----------|
| <i>Figura 4-7. Ventana del Influent advisor, en la cual se ingresan los datos del influente y realizar ajustes de calibración para las variables de estado y variables compuestas.</i>   | <i>62</i> |
| <i>Figura 4-8. Protocolo de modelación de la STOWA (Hulsbeek et al, 2002).</i>   | <i>64</i> |
| <i>Figura 5-1. Controladores de los parámetros cinéticos, divididos en cuatro conjuntos: parámetros heterótrofos, parámetros autótrofos, parámetros de hidrólisis y parámetros de rendimiento celular.</i>   | <i>71</i> |
| <i>Figura 5-2. Gráfica del comportamiento de <math>X_{STO}</math> al variar el valor de <math>\mu_H</math>. Las unidades para <math>X_{STO}</math> dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable.</i>   | <i>73</i> |
| <i>Figura 5-3. Gráfica del comportamiento de <math>X_{STO}</math> al variar el valor de <math>k_{STO}</math>. Las unidades para <math>X_{STO}</math> dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable.</i>   | <i>74</i> |
| <i>Figura 5-4. Gráfica que muestra el comportamiento de <math>X_{STO}</math> al variar <math>K_{STO}</math>. Las unidades para <math>X_{STO}</math> dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable.</i>  | <i>74</i> |
| <i>Figura 5-5. Gráfica del comportamiento de <math>X_{STO}</math> al variar el valor de <math>b_{STO, O_2}</math>. Las unidades para <math>X_{STO}</math> dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable.</i>  | <i>75</i> |
| <i>Figura 5-6. Gráfica del comportamiento de <math>X_{STO}</math> al variar el valor de <math>Y_{STO, O_2}</math>. Las unidades para <math>X_{STO}</math> dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable.</i>  | <i>75</i> |
| <i>Figura 5-7. Gráfica del comportamiento de <math>X_{STO}</math> al variar el valor de <math>Y_{H, O_2}</math>. Las unidades para <math>X_{STO}</math> dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable.</i>  | <i>76</i> |
| <i>Figura 5-8. Comparativa de los resultados experimentales y de las corridas de calibración y validación para ambos sustratos. En ambos casos la diferencia fue menor al 10%. Las unidades para los PHA dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable.</i> | <i>81</i> |
| <i>Figura 5-9. Gráfica que ilustra la tendencia en el almacenamiento de PHA (variable <math>X_{STO}</math>) al aumentar los valores de la carga orgánica para ambos sustratos: glucosa y ácido acético.</i>  | <i>83</i> |
| <i>Figura 5-10. Gráficas de los resultados obtenidos de la DQO del efluente para las diferentes cargas orgánicas y para ambos sustratos. Se muestran los límites especificados por norma para la DBO5 para ríos y protección de vida acuática.</i>   | <i>90</i> |
| <i>Figura 5-11. Gráfica de los resultados del efluente para el NT. Se incluyen los valores límite de la norma para promedios diarios y promedios mensuales para ríos y protección de vida acuática.</i>  | <i>90</i> |
| <i>Figura 5-12. Gráfica de los valores obtenidos para los SST del efluente. Se incluyen los valores límite especificados en la norma para ríos y protección de vida acuática.</i>  | <i>91</i> |

## Tabla de abreviaturas

| Abreviatura      | Descripción   | Unidades              |
|------------------|---|-----------------------|
| $\mu_H$          | Tasa máxima de crecimiento heterótrofa                  | 1/d                   |
| ASM              | Activated Sludge Model                                  | -                     |
| BRM              | Biorreactor con membranas                               | -                     |
| $b_{STO,O_2}$    | Tasa de respiración aerobia del producto almacenado     | 1/d                   |
| C:N              | Relación carbono-nitrógeno                              | -                     |
| C:N:P            | Relación carbono-nitrógeno-fósforo                      | -                     |
| CNLIB            | Librería carbono-nitrógeno                              | -                     |
| CNPLIB           | Librería carbono-nitrógeno-fósforo                      | -                     |
| CO               | Carga orgánica  | mgDQO/mgSSV*d         |
| COT              | Carbono orgánico total                                  | mgCO <sub>2</sub> /L  |
| DBO <sub>5</sub> | Demanda bioquímica de oxígeno a los 5 días              | mgDBO/L               |
| DBO <sub>U</sub> | Demanda bioquímica de oxígeno última                    | mgDBO/L               |
| DQO              | Demanda química de oxígeno                              | mgDQO/L               |
| DQOlb            | DQO lentamente biodegradable                            | mgDBO/L               |
| DQOrb            | DQO rápidamente biodegradable                           | mgDBO/L               |
| DTO              | Demanda teórica de oxígeno                              | mgO <sub>2</sub> /L   |
| EPS              | Sustancias poliméricas extracelulares                   | -                     |
| F/M              | Relación alimento-microorganismo                        | mgDQO/mgSSV           |
| IWA              | International Water Association                         | -                     |
| J                | Flujo transmembranal                                    | L/m <sup>2</sup> *h   |
| $k_{STO}$        | Tasa de almacenaje de sustrato                          | 1/d                   |
| $K_{STO}$        | Coeficiente de media saturación del sustrato almacenado | gDQO/gDQO             |
| MF               | Microfiltración   | -                     |
| NTK              | Nitrógeno total Kjeldahl                                | -                     |
| OI               | Ósmosis inversa   | -                     |
| OUR              | Oxigen uptake rate (tasa de consumo de oxígeno)         | mgO <sub>2</sub> /L*h |
| PHA              | Polihidroxiclcanoatos                                   | -                     |
| PHA-mcl          | Polihidroxiclcanoatos de cadena media                   | -                     |
| PHA-scl          | Polihidroxiclcanoatos de cadena corta                   | -                     |
| PHB              | Polihidroxiacetato                                      | -                     |

| <b>Abreviatura</b>  | <b>Descripción</b>   | <b>Unidades</b>        |
|---------------------|--|------------------------|
| PTAR                | Planta de tratamiento de aguas residuales                          | -                      |
| PTM                 | Presión transmembranal   | kPa                    |
| Q                   | Gasto o caudal del influente.                                      | L/s                    |
| S <sub>ALK</sub>    | Alcalinidad  | mgCaCO <sub>3</sub> /L |
| S <sub>I</sub>      | Materia orgánica soluble inerte                                    | mgDQO/L                |
| S <sub>NH4</sub>    | Nitrógeno amoniacal soluble  | mgN-NH <sub>4</sub> /L |
| S <sub>NOX</sub>    | Nitrógeno de nitratos soluble                                      | mgN/L                  |
| S <sub>O2</sub>     | Oxígeno disuelto   | mgO <sub>2</sub> /L    |
| S <sub>s</sub>      | Materia orgánica biodegradable soluble                             | mgDQO/L                |
| SSLM                | Sólidos suspendidos del licor mezclado                             | mgSSLM/L               |
| SST                 | Sólidos suspendidos totales  | mgSST/L                |
| SSV                 | Sólidos suspendidos volátiles                                      | mgSSV/L                |
| TRC                 | Tiempo de retención celular  | d                      |
| TRH                 | Tiempo de retención hidráulica                                     | h                      |
| TRS                 | Tiempo de retención de sólidos                                     | d                      |
| UF                  | Ultrafiltración  | -                      |
| X <sub>BA</sub>     | Biomasa autótrofa activa   | mgSSV/L                |
| X <sub>BH</sub>     | Biomasa heterótrofa activa   | mgSSV/L                |
| X <sub>I</sub>      | Materia orgánica particulada inerte                                | mgDQO/L                |
| X <sub>S</sub>      | Materia orgánica particulada biodegradable                         | mgDQO/L                |
| X <sub>STO</sub>    | Materia orgánica almacenada dentro de la célula                    | mgDQO/L                |
| Y                   | Rendimiento celular  | gDQO/gSSV              |
| Y <sub>H,02</sub>   | Rendimiento aerobio para el crecimiento con el producto almacenado | gDQO/gDQO              |
| Y <sub>STO,02</sub> | Rendimiento aerobio para el almacenamiento de sustrato soluble     | gDQO/gDQO              |

## 1. Introducción

El desarrollo de los plásticos es considerado uno de los grandes avances del siglo XX, debido a la multiplicación en las posibilidades de su uso. Son muy populares porque son livianos y resistentes a la vez, pueden resistir la oxidación, los agentes atmosféricos y la degradación biológica, además de ser muy versátiles y aislantes de la corriente eléctrica. Propiedades que les han ayudado a sustituir a otros materiales como la madera, el vidrio y el metal (Valero *et al.*, 2013; Urtuvia *et al.*, 2014). Pero estas mismas ventajas son las que los han convertido en un problema ambiental al ser residuos difíciles de eliminar. La capacidad total anual en la producción de plásticos para utensilios se incrementó dramáticamente de 1.5 millones de toneladas en 1950 a 245 millones de toneladas en 2008, una tasa anual de crecimiento de 9% (Chanprateep, 2010; Urtuvia, 2014), llegando a un record de producción de 335 millones de toneladas en 2016 (GREENPEACE, 2019). En cuanto a México para el año 2006 la producción superó los 4 millones de toneladas (Ortíz, 2013). El 99 por ciento de la totalidad de plásticos se produce a partir de combustibles fósiles, y se calcula que entre un 5% y un 7% de la producción mundial de petróleo es destinado a su producción (Maldonado, 2012). Se estima que pueden tardar entre 100 y 1000 años para degradarse dependiendo del tipo de plástico (ACRR *et al.*, 2009; Maldonado, 2012). A nivel mundial el principal impacto ambiental de los plásticos es la contaminación de los océanos y cuerpos de agua continentales. Se han encontrado plásticos incluso en zonas tan alejadas como los polos (A. Barnes *et al.*, 2009; Urtuvia, 2014). Es tal la acumulación de plásticos en los océanos, que en el centro del océano Pacífico del Norte, entre Japón y California, existe una zona denominada “la sopa de plástico”, “la isla de la basura” o “el parche de basura del norte” (Maldonado, 2012), cuya superficie se ha estimado en 16 millones de kilómetros cuadrados lo que equivaldría a tres veces la superficie de Francia y con un peso aproximado de 80,000 toneladas métricas (Liu, 2018).

Una alternativa para enfrentar este problema, es la producción de biopolímeros; entre los que se encuentran los polihidroxicanoatos (PHA). Los cuales son polímeros biodegradables sintetizados por bacterias a partir de materia orgánica y cuyas fuentes son renovables. Aunque se presentan como una solución adecuada, no han logrado sustituir a los plásticos de origen petroquímico debido a sus altos costos de producción. Para contrarrestar esta situación es necesario investigar nuevas alternativas para su producción; entre las que se encuentra buscar nuevas fuentes de materia prima que sean de bajo costo, completamente renovables y de fácil acceso. Una fuente que cumple con esas características es la materia orgánica contenida en las aguas residuales. En el reactor biológico de una planta de tratamiento de aguas residuales dicha materia orgánica se remueve del agua gracias a la actividad de las bacterias, las cuales después de asimilarla son separadas de la fase líquida mediante procesos de sedimentación o filtración, produciendo un lodo rico en materia orgánica al cual aún no se le ha dado el valor que podría tener como materia prima. Si a estas bacterias se les somete a condiciones de estrés, por ejemplo, limitando la disponibilidad de nutrientes como nitrógeno, fósforo o azufre se induce a las bacterias a polimerizar la materia orgánica en forma de polihidroxicanoatos (PHA), que se almacenan al interior de la célula como reservas de energía. Es posible

incorporar esta forma de producir PHA en el reactor biológico de una planta de tratamiento, modificando únicamente algunos parámetros de operación como la carga orgánica o el tiempo de retención celular. Debido a que la mayoría de las investigaciones para mejorar la producción de PHA se hacen basadas en procesos industriales por lotes, con cultivos bacterianos específicos y fuentes de carbono costosas, se debe abundar en las investigaciones que reproduzcan las condiciones y los procesos que se dan durante el tratamiento de aguas residuales acoplando la producción de PHA.

Una investigación experimental para mejorar la producción de PHA podría tomar una mayor cantidad de tiempo para realizarse, debido a que las bacterias deben pasar por un periodo de adaptación cada vez que cambian las condiciones del reactor y si además se toma en cuenta que los experimentos llegan a ser muy complejos y costosos; la simulación se presenta como una alternativa más que adecuada y útil para conducir investigaciones de este tipo. Permitiendo reproducir diferentes condiciones experimentales sin necesidad de construir un sistema a escala o alterar alguno existente y obteniendo resultados en un menor tiempo. Para realizar la simulación es necesario contar con un modelo matemático que describa adecuadamente el fenómeno a simular. Los modelos ASM (Activated Sludge Models) fueron desarrollados por la IWA (International Water Association) en la década de los 80s, con la finalidad de representar matemáticamente los procesos de tratamiento de aguas residuales en sistemas de biomasa en suspensión (Espinoza Rodríguez, 2010). De estos, el modelo ASM3 es el más adecuado para simular los procesos de producción de PHA ya que considera el almacenamiento interno de sustancias de reserva de energía entre sus procesos de funcionamiento. Un biorreactor con membranas (BRM) es un reactor de biomasa en suspensión, por lo que puede modelarse adecuadamente con el modelo ASM3. De entre los reactores biológicos de biomasa en suspensión se eligió el BRM para la simulación debido a ciertas características como soportar una mayor concentración de sólidos suspendidos volátiles (SSV) en rangos de 5000 a 20000 mg/L lo cual permite tratar un mayor rango de compuestos orgánicos, manejar independientemente los tiempos de retención hidráulica y de retención celular y manejar valores de carga orgánica (C.O.) bajos (0.01 – 0.1 kgDQO/kgSSV), importante para la producción de PHA (van Haandel, 2012; Henze *et al.*, 2017). En este estudio se reprodujo mediante simulación, el trabajo experimental realizado por Loeza (2017); en el cual se realizó un estudio a escala piloto de un reactor con membranas (BRM) de flujo continuo donde se acopló la producción de PHA, para dos valores diferentes de carga orgánica (0.1 y 0.3 kgDQO/kgSSV) y dos aguas residuales sintéticas producidas a partir de dos sustratos: ácido acético y glucosa. Una vez que se lograron valores próximos a los experimentales durante el proceso de calibración, se simularon otros dos valores de carga orgánica para conocer su rendimiento en la producción teórica de PHA.

## **2. Marco conceptual**

### **2.1 Hipótesis**

Es posible estimar las tasas de producción teórica de polihidroxialcanoatos, en un biorreactor con membranas sumergidas, para el tratamiento de dos diseños de aguas residuales sintéticas, con dos cargas orgánicas, por medio de simulación, usando el modelo ASM3.

### **2.2 Objetivos**

#### **2.2.1 Objetivo General**

Analizar las tasas de producción teórica de polihidroxialcanoatos, en un biorreactor con membranas sumergidas, para el tratamiento de dos diseños de aguas residuales sintéticas, con dos cargas orgánicas, por medio de simulación, usando el modelo ASM3.

#### **2.2.2 Objetivos Particulares**

- Construir un modelo digital completo y calibrado, que permita simular la producción de polihidroxialcanoatos durante la operación de un biorreactor con membranas sumergidas, usando el modelo ASM3.
- Validar el modelo, de modo que permita simular la producción de polihidroxialcanoatos en un biorreactor con membranas sumergidas, durante el proceso de tratamiento de dos diseños de agua residual sintética y dos cargas orgánicas.
- Simular la producción de polihidroxialcanoatos bajo diferentes condiciones de carga orgánica.

## 2.3 Justificación

El reciclaje de los polímeros sintéticos, aunque se presenta como una importante solución para el tratamiento de este tipo de residuos, se mantiene como una solución a posteriori ya que se trabaja sobre los residuos ya producidos, además que sus procesos siguen requiriendo un consumo importante de energía y aditivos. Se ha intentado atacar la problemática de la acumulación de plásticos en el ambiente a través de procesos de incineración, reciclaje, foto degradación o reúso. Sin embargo, estas medidas presentan desventajas por lo que no se consideran como soluciones 100% efectivas. Por ejemplo, durante el proceso de incineración se puede desprender ácido cianhídrico y ácido clorhídrico con potenciales daños para la salud (González *et al.*, 2013). En el caso del reciclaje, este es complicado y consume mucho tiempo, además de que la presencia de muchos aditivos en los plásticos, como pigmentos y cubiertas, limita el proceso (Khanna and Srivastava, 2005b). Como consecuencia de esto, el plástico ocupa el último lugar en la lista de los materiales que se reciclan en México (Fig.2-1) (Conde Ortiz, 2012), esto se observa también a nivel mundial siendo la tasa de reciclaje de plástico de solo el 9% en el año 2015 (Fig. 2-2) (Credit Suisse, 2019)

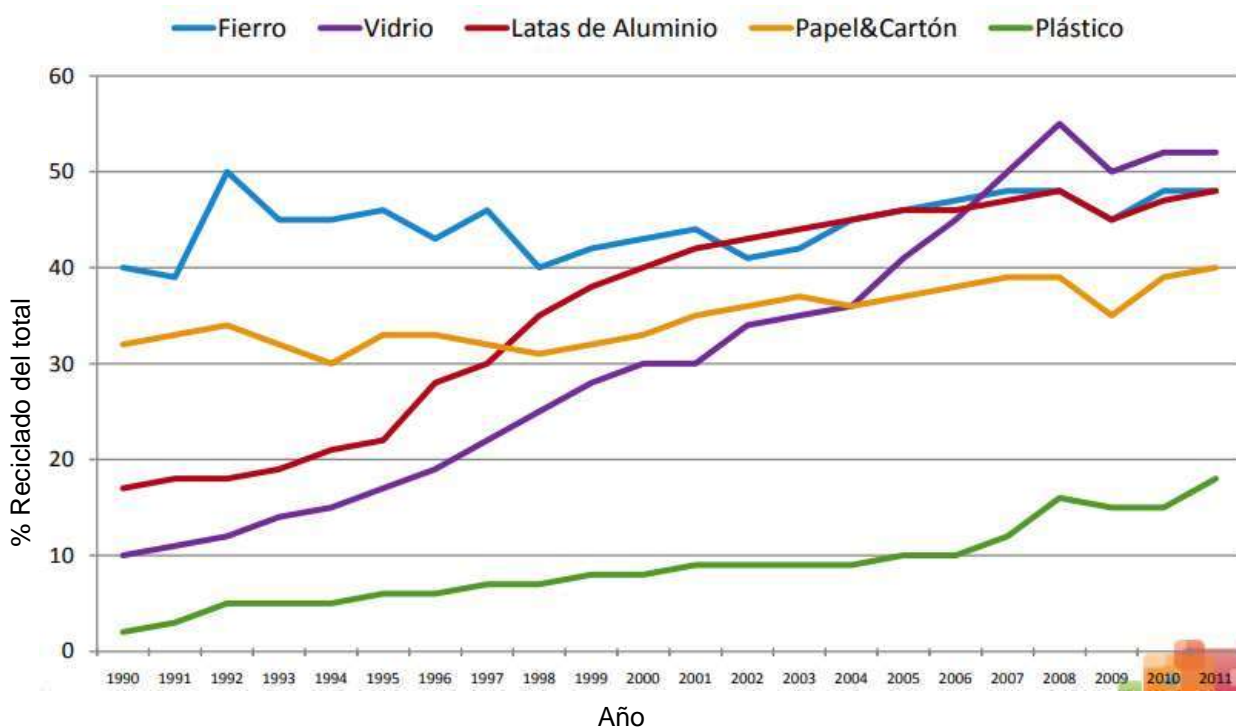
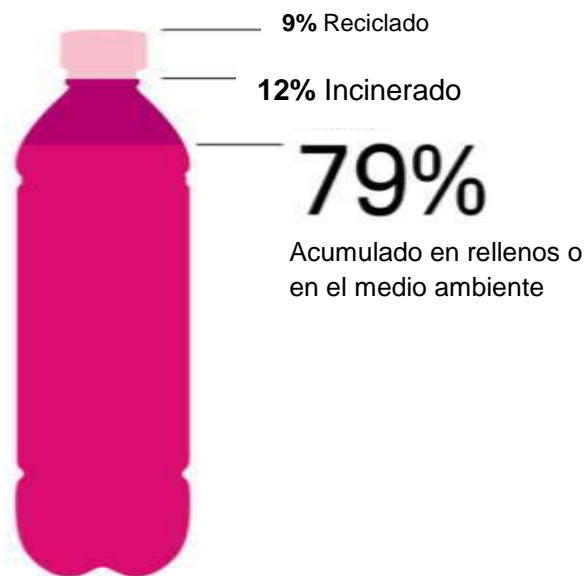


Figura 2-1. Gráfica en la que se muestra al plástico como el material menos reciclado entre los años 1990 y 2010. (Conde Ortiz, 2012).





*Figura 2-2. En el año 2015 solamente el 9% del plástico generado fue reciclado, mientras que el 12% fue incinerado. El restante 79% terminó acumulándose en rellenos o directamente en el medio ambiente (Credit Suisse, 2019).*

Considerando la problemática planteada anteriormente, la síntesis y uso de bioplásticos de origen microbiano podría ser una alternativa sustentable, ya que se producen a partir de fuentes de carbono renovables y tienen la ventaja de ser completamente biodegradables, es decir, mineralizados por la acción de microorganismos (González, 2013). Sin embargo, los PHA para su producción normalmente utilizan materias primas renovables que muchas veces son el residuo de otras industrias y entre las que se encuentran los residuos de actividades agroindustriales (melaza y bagazo de la caña de azúcar, residuos de la industria del arroz, lacto sueros y ácidos grasos volátiles) (Valero, 2013). Si además de eso, se toma en cuenta que su producción normalmente se hace con cepas bacterianas específicas que requieren medios de cultivo muy controlados, se entenderá porque sus costos de producción son más altos que los plásticos tradicionales, limitando su uso. Por lo que el utilizar un sustrato de fácil acceso y muy bajo costo como las aguas residuales, además de utilizar cultivos bacterianos mixtos los cuales no requieren condiciones tan controladas de cultivo, se presenta como una alternativa atractiva para abatir los costos de producción. Sin perder de vista que, utilizando aguas residuales como fuente de sustrato, se estará atendiendo el problema de la contaminación del agua y se tendrá una producción de bajo costo energético lo cual ayudará a disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero. Los biorreactores con membranas (BRM) son el producto de la sinergia entre un proceso de biológico de biomasa en suspensión (lodos activados) con un proceso de filtración con membranas, lográndose un efluente de muy alta calidad, una reducción del volumen de los reactores, eliminación de procesos de

sedimentación secundaria y desinfección, entre otras ventajas (Crittenden *et al.*, 2012). Pero lo que realmente interesa de este tipo de reactores es el régimen de operación, el cual induce a los microorganismos a entrar a un estado metabólico favorable para la producción de PHA. Al trabajar con altos Tiempos de Retención Celular (TRC) se logran concentraciones altas de Sólidos Suspendidos, lo cual a su vez provoca bajas relaciones alimento/microorganismo (F/M) y a su vez bajas cargas orgánicas (Henze, 2017); al haber muy poco sustrato en relación con la concentración de biomasa este será mayormente usado para el mantenimiento y producción de energía, es decir de PHA.

### 3. Marco teórico

#### 3.1 Biopolímeros sintetizados por bacterias (PHA)

Actualmente los biopolímeros presentes en el mercado se dividen en tres grupos: polímeros basados en recurso renovables como la biomasa (almidón y celulosa), polímeros biodegradables basados en monómeros bioderivados sintetizados químicamente (aceites vegetales y ácido láctico) y biopolímeros sintetizados por microorganismos o polihidroxicanoatos (PHA) (Figura 3.1) (Khanna, 2005b; Valero, 2013).

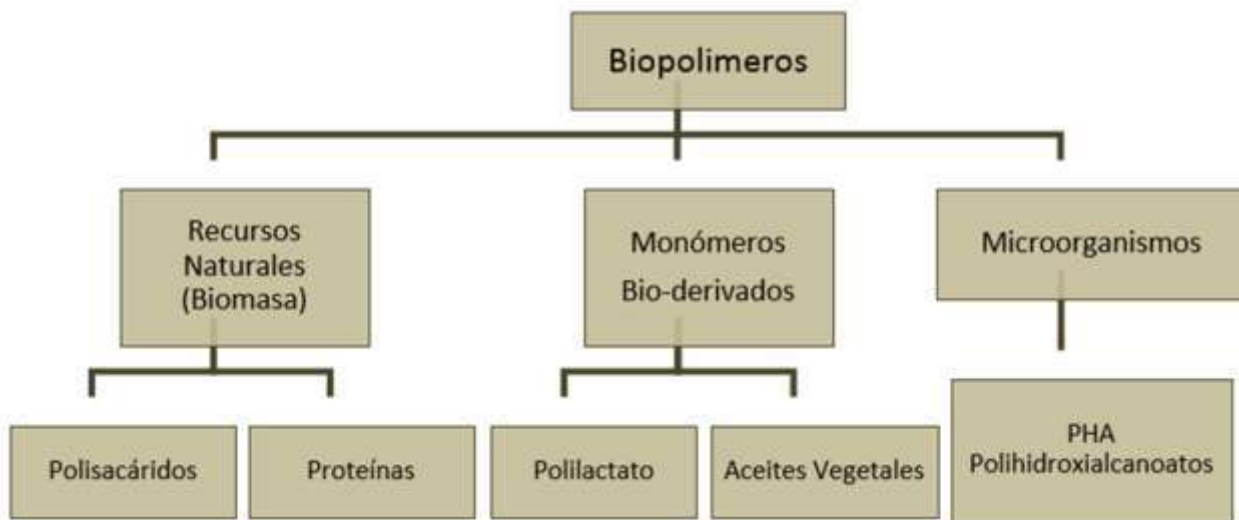


Figura 3-1. Clasificación de los biopolímeros de acuerdo a su origen y materia prima utilizada para su producción. (Modificado de Valero et al, 2013).

Los polihidroxicanoatos (PHA) son poliésteres termoplásticos sintetizados por las bacterias como una forma de almacenar y encapsular carbono y energía intracelular en forma de inclusiones en el citoplasma. Los miembros más importantes de los PHA son el poli-3-hidroxicbutirato (PHB) y el poli-3-hidroxicvalerato (PHV). El PHB presenta propiedades mecánicas similares al polipropileno, mientras que el PHV es más flexible y es usado como copolímero para mejorar la flexibilidad de otros polímeros (Urtuvia, 2014; Ocampo et al., 2015).

Los PHA son polímeros de ácidos hidroxicanoicos que algunas bacterias, arqueas y microalgas acumulan intracelularmente como material de reserva, para usarlo posteriormente como fuente de carbono y energía. La estructura general y nomenclatura de estos compuestos se muestra en la Figura 3.2. Se acumulan como polímeros líquidos, móviles y amorfos en forma de gránulos que se alojan en el citoplasma microbiano rodeados de una monocapa de fosfolípidos que contiene enzimas polimerasas y despolimerasas (Figura 3.3) (González, 2013; Amulya et al., 2016).

Como se mencionó anteriormente, los PHA tienen características físicas similares a las de los plásticos derivados del petróleo, como el polipropileno y polietileno, pero tienen la ventaja de que pueden ser sintetizados a partir de fuentes de carbono renovables, son biodegradables (pueden ser asimilados por muchos microorganismos ya sea de suelos, mares, lagos o aguas residuales) y son biocompatibles (no causan efectos tóxicos). Estas propiedades les confieren una gran importancia como sustitutos de los plásticos convencionales (González, 2013). Los PHA son eficientemente degradados en el medio ambiente debido a que muchos microorganismos en el suelo son capaces de secretar polihidroxibutirato despolimerasas, enzimas que hidrolizan los enlaces de los ésteres de los polímeros en monómeros y oligómeros solubles en agua. Los microorganismos entonces metabolizan estos productos de degradación en agua y dióxido de carbono (Chanprateep, 2010).

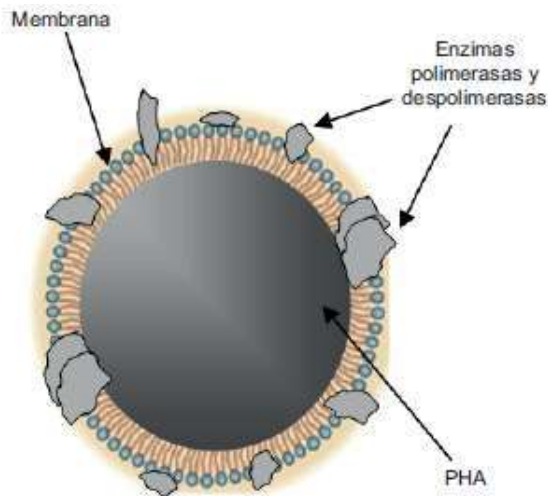
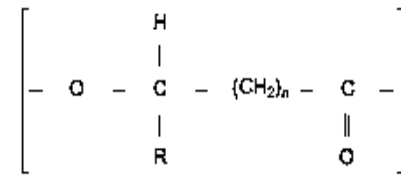


Figura 3-3. Esquema del gránulo de PHA acumulado intracelularmente. Se aprecia la membrana que lo rodea en la que se encuentran enzimas polimerasas y despolimerasas. (González 2013).



| $n$ | R         | Nombre del polímero        | Símbolo |
|-----|-----------|----------------------------|---------|
| 1   | Hidrógeno | Polí (3-hidroxipropionato) | PHP     |
|     | Metil     | Polí (3-hidroxibutirato)   | P3HB    |
| 2   | Hidrógeno | Polí (4-hidroxibutirato)   | P4HB    |
| 3   | Hidrógeno | Polí (5-hidroxivalerato)   | P5HV    |

Figura 3-2. Estructura general de los PHA, y ejemplos de su nomenclatura y símbolo según la longitud y posición de la cadena lateral (R) (González 2013).

Respecto a su estructura monomérica, los PHA se pueden clasificar en varios tipos según la longitud de la cadena de los ácidos hidroxialcanóicos de los que están constituidos. De esta manera, se definen como PHA de cadena corta (PHA-scl) aquellos polímeros compuestos por unidades monoméricas de 3 a 5 átomos de carbono, y como PHA de cadena media (PHA-mcl) a los que se componen por monómeros de 6 a 14 átomos de carbono. Sin embargo, también existen PHA mixtos, es decir que se componen de monómeros tanto de cadena corta como de cadena media (Figura 3.4) (González, 2013; Urtuvia, 2014).

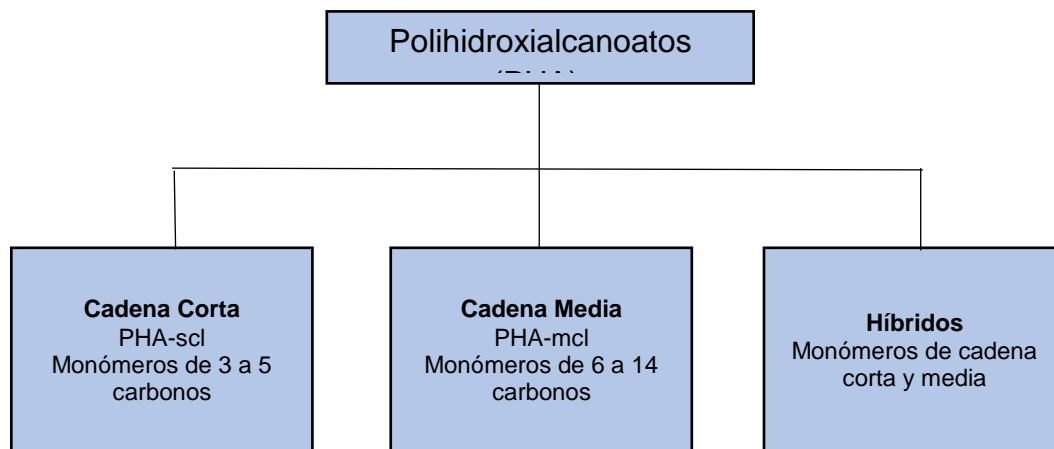


Figura 3-4. Clasificación de los PHA según su composición monomérica (González et al 2013).

Desde que los PHA se descubrieron por primera vez, los investigadores de este tema se han referido a ellos como compuestos de naturaleza lipídica, y han dejado en claro que estos materiales son poliésteres insolubles en agua. La mayoría de los PHA son polímeros parcialmente cristalinos y por lo tanto sus propiedades térmicas y mecánicas usualmente se representan en términos de la temperatura de transición o de la temperatura de fusión (Anderson and Dawes, 1990; González, 2013; Urtuvia, 2014). Estos valores se presentan en la Tabla 3.1 para diferentes tipos de PHA:

Tabla 3-1. Propiedades físicas de diferentes tipos de PHA y su comparación con las observadas para plásticos derivados del petróleo (Babel y Steinbüchel 2001 en González 2013).

| Polímero                | Temperatura de fusión (°C) | Módulo de Young (Gpa) | Fuerza tensil (Mpa) | Elongación (%) | Temperatura de transición (°C) |
|-------------------------|----------------------------|-----------------------|---------------------|----------------|--------------------------------|
| P(3HB)                  | 179                        | 3.5                   | 40                  | 5              | 4                              |
| P(3HB-co-3HV)           |                            |                       |                     |                |                                |
| 3 mol% 3HV              | 170                        | 2.9                   | 38                  | *              | *                              |
| 14 mol% 3HV             | 150                        | 1.5                   | 35                  | *              | *                              |
| 25 mol% 3HV             | 137                        | 0.7                   | 30                  | *              | *                              |
| P(3HB-co-4HV)           |                            |                       |                     |                |                                |
| 3 mol% 4HV              | 166                        | *                     | 28                  | 45             | *                              |
| 14 mol% 4HV             | 159                        | *                     | 24                  | 242            | *                              |
| 25 mol% 4HV             | 50                         | 30                    | 17                  | 591            | *                              |
| P(4HB)                  | 53                         | 149                   | 104                 | 1000           | *                              |
| P(3HHx-co-3HO)          | 61                         | *                     | 10                  | 300            | *                              |
| P(3HB-co-3HHx)          | 52                         | *                     | 20                  | 850            | -4                             |
| Polipropileno           | 170                        | 1.7                   | 34.5                | 400            | 45                             |
| Polietileno-tereftalato | 262                        | 2.2                   | 56                  | 7300           | 3400                           |
| Poliestireno            | 110                        | 3.1                   | 50                  | *              | 21                             |
| Nylon- 6.6              | 265                        | 2.8                   | 83                  | 60             | *                              |

### 3.1.1 Producción actual de PHA

Las biotecnologías actuales pueden producir una variedad de PHA bajo condiciones controladas variando la cepa productora, la fuente y composición de los sustratos y las condiciones de operación como la temperatura (Braunegg *et al.*, 1998; Ocampo, 2015). Limitar el suministro de nitrógeno durante el crecimiento bacteriano activa la ruta metabólica que transforma las fuentes de carbón en PHA, esto debido al estrés fisiológico inducido en el metabolismo bacteriano (Chen *et al.*, 2012; Ocampo, 2015). En relación con las condiciones bajo las cuales ocurre la síntesis de los PHA, en la mayoría de los casos tiene lugar en respuesta a una limitación de N, P, S, Mg u oxígeno, aunado a la presencia de un exceso de fuente de carbono en el medio de cultivo (Reddy *et al.*, 2003; González, 2013). En la Tabla 3.2, se muestran los principales nutrientes cuya limitación da lugar a la síntesis de PHA en diferentes bacterias.

Tabla 3-2. Principales nutrientes cuya limitación da lugar a la producción de PHA en diferentes microorganismos (Babel y Steinbüchel 2001 en González 2013).

| Microorganismo                  | Nutriente limitante |
|---------------------------------|---------------------|
| <i>Alcaligenes latus</i>        |                     |
| <i>Pseudomonas oleovorans</i>   |                     |
| <i>Pseudomonas cepacia</i>      | Nitrógeno           |
| <i>Ralstonia eutropha</i>       |                     |
| <i>Rhodobacter sphaeroides</i>  |                     |
| <i>Pseudomonas sp. K.</i>       | Magnesio            |
| <i>Azotobacter vinelandii</i>   |                     |
| <i>Azotobacter beijerinckii</i> | Oxígeno             |
| <i>Rhizobium ORS571</i>         |                     |
| <i>Rhodospirillum rubrum</i>    |                     |
| <i>Rhodobacter sphaeroides</i>  | Fósforo             |
| <i>Caulobacter crescentus</i>   |                     |
| <i>Pseudomonas oleovorans</i>   |                     |

Respecto a la diversidad de microorganismos productores de PHA, fuentes de carbono empleadas y porcentajes de acumulación, se han reportado más de 300 especies, principalmente bacterias, que utilizan sustratos que van desde carbohidratos, lípidos y proteínas, hasta compuesto aromáticos, residuos agroindustriales y gases, acumulando desde 1% hasta 80 % de polímero en relación al peso de su biomasa en base seca (González, 2013; Amulya, 2016). La elección del microorganismo para la producción industrial de PHA varía dependiendo de factores que incluyen la habilidad de la célula para utilizar fuentes de carbono baratas, el costo del medio, la tasa de crecimiento, la tasa de síntesis de polímero, la calidad y cantidad de PHA producidos y el costo de los procesos posteriores. Aunque, como se

mencionó previamente existen más de 300 microorganismos que pueden sintetizar PHA, solo unos pocos, como *Cupriavidus necator* (conocida anteriormente como *Ralstonia eutropha* o *Alcaligenes eutrophus*), *Alcaligenes latus*, *Azotobacter vinelandii*, *Pseudomonas oleovorans*, *Paracoccus denitrificans*, *Protomonas extorquens* y *E. coli* recombinante, son capaces de producir suficiente PHA para producción a gran escala (Chanprateep, 2010; Coats *et al.*, 2011).

Las estrategias usuales para mejorar la producción bacteriana de PHA se basan únicamente en el proceso de producción en reactores por lote, considerándose entre ellas la búsqueda de mejores y más baratos sustratos, mejora en los métodos de recuperación del producto, optimización de los procesos de fermentación, implementación de regímenes de alimentación por lote mejorados, y la expresión de fenotipos responsables de la producción de PHA en otros organismos como *E. Coli* (Khanna, 2005b). Sin embargo, el precio de los PHA, dependiendo de su composición, varía de 2.2 a 5 dólares/ kg, el cual es por lo menos tres veces más alto que el más caro de los plásticos derivados del petróleo que típicamente cuestan menos de 1 dólar/kg (Amulya, 2016; Mannina *et al.*, 2019). La investigación sobre la producción de PHA ha dado lugar a la obtención de cultivos con una concentración de polímero de más de 80 g/L y con una productividad de más de 2 g/L/h, usando sistemas por lote alimentado o continuo que potencialmente podrían producir 50 000 toneladas por año (Salehizadeh and Van Loosdrecht, 2004; González, 2013).

Por su parte, el método de recuperación del polímero puede influenciar el peso molecular significativamente. La extracción con solventes orgánicos da lugar a polímeros con peso molecular más alto, comparado con la extracción a base de hipoclorito de sodio u otros químicos. Debido a esto, existen PHA con una gran variedad de pesos moleculares, tal como se observa en la Tabla 3.3 (Babel y Steinbüchel 2001) en (González, 2013).

*Tabla 3-3. Peso molecular reportado para PHA producidos por diferentes bacterias (Babel y Steinbüchel 2001 en González 2013).*

| <b>Polímero</b>             | <b>Peso molecular<br/>(g/mol)</b> | <b>Polidispersidad</b> |
|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| P3HB de <i>R. eutropha</i>  | 939 000 - 1400 000                | 1.9 - 2.25             |
| PHA de <i>P. oleovorans</i> | 178 000 - 330 000                 | 1.8 - 2.4              |
| PHA para <i>P. putida</i>   | 56 000 - 112 000                  | 1.6 - 2.3              |

Después de terminada la fermentación, las células conteniendo PHB son separadas del caldo de fermentación por centrifugación. Las células cosechadas son entonces lisadas para recuperar los PHA. Hasta finales de los 1950s, la técnica analítica más comúnmente utilizada para la estimación de PHA era el método gravimétrico. El cual consistía en la extracción de PHB de la biomasa liofilizada con cloroformo seguida de precipitación con éter dietílico o

acetona. En 1958, Williamson y Wilkinson demostraron que bajo condiciones controladas de tiempo y temperatura todo el material celular excepto los gránulos de PHB se disolvían en una solución alcalina de hipoclorito de sodio (Khanna, 2005b).

Sin embargo, el precio de los bioplásticos sigue siendo demasiado alto como para que puedan desplazar a los plásticos tradicionales. Debido a esto, es necesario diseñar estrategias para obtener polihidroxialcanoatos a un costo similar. El precio final de los biopolímeros depende de varios factores, entre ellos los costos de la producción, el rendimiento de polímero obtenido y los costos de procesamiento (de Almeida *et al.*, 2004). En 2006, el costo de los PHB se encontraba en el rango de los 10 euros por cada 12 kg. Ese precio se encontraba muy por arriba del de los polímeros de almidón y otros poliésteres de base biológica, debido al alto costo de la materia prima, los pequeños volúmenes de producción y de los altos costos de procesamiento, particularmente de la purificación. Se concluyó que la materia prima puede representar del 30% al 40% del costo total de los PHA. El más reciente precio en el mercado para Mirel™ se cotiza alrededor de 1.5 euros por kg. (Choi and Lee, 1999; Chanprateep, 2010).

El porqué de la elección de los PHA sobre otros tipos de biopolímeros, es que de los tres grupos principales de biopolímeros que existen: biopolímeros obtenidos de polisacáridos y proteínas como la celulosa y el almidón, biopolímeros sintetizados de monómeros como aceites vegetales y ácido láctico y biopolímeros sintetizados por microorganismos (PHA); son estos últimos los que presentan más ventajas ya que necesitan menos procesamiento (Valero, 2013). En una sola etapa la materia orgánica es metabolizada por las bacterias y polimerizada en PHA, mientras que otros tipos de biopolímeros requieren de más etapas, por ejemplo: el poliácido láctico requiere de dos etapas: fermentación para obtener un monómero seguida de una polimerización química. El tipo de biopolímero producido dependerá de la cepa bacteriana utilizada y del sustrato o mezcla de sustratos suministrados a las bacterias, en la actualidad se han producido alrededor de 150 PHA (Valero, 2013).

Las bacterias usadas en la producción de PHA se puede dividir en dos grupos basados en las condiciones de cultivo que necesitan para la síntesis de PHA. El primer grupo de bacterias requieren la limitación de algún nutriente esencial tal como nitrógeno, fósforo, magnesio o azufre; sintetizando los PHA desde un exceso en la fuente de carbono. Algunas bacterias que se incluyen en este grupo son *A. eutrophus*, *Protomonas extorquens* y *Protomonas oleovorans*. El segundo grupo, que incluye a *Alcaligenes latus*, una cepa mutante de *Azotobacter vinelandii* y *E. coli* recombinante; no requieren limitación de nutrientes para la síntesis de PHA y pueden acumular el polímero durante su crecimiento (Khanna, 2005b).

Se puede obtener una alta productividad de PHA en alimentación por lotes o fermentación continua. Para cultivos en alimentación por lote de las bacterias pertenecientes al primer grupo, un método de cultivo en dos pasos es el más frecuentemente usado. En la primera etapa se obtiene una concentración deseada de biomasa sin limitación de nutrientes, después de la cual (segunda etapa), un nutriente esencial es mantenido en concentraciones limitadas para dar lugar a una eficiente síntesis de PHA. Durante la limitación de nutrientes (segunda etapa), la



concentración residual de células (definida como la concentración de células menos la concentración de PHA) se mantiene casi constante y la biomasa aumenta únicamente por la acumulación intracelular de PHA (Khanna, 2005b).

Para el cultivo en alimentación por lotes de las bacterias del segundo grupo, una estrategia de suministro de nutrientes es importante para obtener altos rendimientos de PHA. Fuentes complejas de nitrógeno como licor de maceración de maíz, extracto de levadura o peptona de pescado pueden complementarse para mejorar el crecimiento celular, así como la acumulación de polímero ya que la síntesis de PHA no depende de la limitación de nutrientes en estas bacterias. El crecimiento celular y la acumulación de PHA necesitan estar balanceadas para evitar una acumulación incompleta de PHA o una prematura terminación de la fermentación a baja concentración celular (Khanna, 2005b).

Uno de los factores que aumenta el costo de producir biopolímeros es la fuente de carbón, la cual debe ser biodegradable. Es bien conocido que el lodo de las aguas residuales es un medio de crecimiento adecuado para los microorganismos y que además fomenta la producción de un tipo de polímeros conocidos como sustancias poliméricas extracelulares (EPS) que dan estructura a los flóculos y biopelículas bacterianas. Una producción económica y eficiente de biopolímeros puede lograrse mediante un medio de cultivo más barato como el lodo de aguas residuales. El lodo de aguas residuales es barato y es una fuente fácilmente disponible de carbón, nitrógeno y otros nutrientes. Los microorganismos pueden utilizar el carbón, nitrógeno, fósforo y los micronutrientes disponibles en el lodo de aguas residuales municipales e industriales (More *et al.*, 2012). La producción de PHA en cultivos mixtos bacterianos tiene el potencial para producir grandes cantidades de PHA a un bajo costo gracias a la poca esterilidad, equipamientos y controles requeridos, además de la habilidad de emplear un amplio rango de sustratos baratos (incluyendo residuos industriales y agrícolas) (Chanprateep, 2010). Gurieff y Lant condujeron una comparativa de análisis de ciclo de vida y análisis financiero de PHA en cultivo mixto. El análisis se realizó para tecnologías de tratamiento de aguas industriales y las condiciones usadas en el cultivo mixto se compararon con la producción de biogás que utiliza el mismo residuo como recurso. Se concluyó que la producción de PHA de cultivo mixto era preferible a la producción de biogás para tratar el efluente industrial especificado además de que era financieramente atractivo en comparación con la producción de PHA en cultivos puros (Chanprateep, 2010).

### **3.1.2 Aplicaciones y usos de los PHA**

Los PHA exhiben pesos moleculares relativamente altos, características termoplásticas o elastoméricas y otras propiedades físicas y mecánicas que los hacen candidatos para varias aplicaciones en la industria de empaques, medicina, farmacia, agricultura y alimentos, o como materias primas para la síntesis de químicos enantioméricamente puros y para la producción de pinturas (González, 2013). Inicialmente los PHA se usaron en películas para empacar principalmente bolsas, contenedores y recubrimientos de papel. Aplicaciones similares a las de los plásticos convencionales incluyen artículos desechables como rastrillos, utensilios, pañales, productos de higiene femenina, envases de cosméticos, botellas de champú, etc. Además de su uso como plásticos, los PHA son útiles como compuestos estereo regulares que sirven como precursores quirales para la síntesis química de otros compuestos. Estos compuestos son particularmente usados como contenedores biodegradables en la dosificación a largo plazo de drogas, medicinas, hormonas, insecticidas y herbicidas (Reddy, 2003; Khanna, 2005b; Urtuvia, 2014). También son usados como materiales osteosintéticos en la estimulación del crecimiento óseo, en placas óseas, suturas quirúrgicas y reemplazos de vasos sanguíneos. Sin embargo, su uso en aplicaciones médicas es limitado debido a la lenta biodegradación y la alta estabilidad hidráulica en tejidos estériles (Reddy, 2003; Khanna, 2005b; Urtuvia, 2014).

El P3HB es un termoplástico con propiedades similares al polipropileno por lo que se usa principalmente para técnicas de modelado. Por su parte, los copolímeros de P(3HBco3HV), se usan mayormente como material de empaque, productos higiénicos, agrícolas y biomédicos, por lo que la aplicación más conocida de estos biopolímeros de cadena corta es en la fabricación de botellas de champú, contenedores para alimentos, bolsas y otros desechables como pañales, rastrillos, servilletas, vasos y cubiertos (Anderson, 1990; González, 2013). Otro uso común es como látex acuoso para la cubierta de materiales fibrosos como papel o cartón, haciéndolos resistentes a la humedad. Respecto a sus aplicaciones en la agricultura, se usan en macetas biodegradables, tubos de irrigación y matrices de liberación controlada de factores de crecimiento, plaguicidas y herbicidas. Debido a que en este campo no se requiere que el polímero tenga un grado de purificación muy alto, el proceso de extracción puede ser más económico (González, 2013). En cuanto a las aplicaciones biomédicas, estas se basan en la propiedad de los PHA de ser biocompatibles con el tejido humano y ser reabsorbidos a baja velocidad, por lo que se han usado como hilo de sutura, sustitutos pericárdicos y sistemas de liberación de medicamentos. Otro uso importante es como material osteosintético o de fijación para estimular el crecimiento de hueso (González, 2013).

Las investigaciones que se han hecho respecto a los PHA de cadena media indican que podrían usarse en la fabricación de adhesivos, en el área de alimentos como cubierta de quesos o en la fabricación de hule biodegradable, que puede usarse para fabricar pañales, bandejas quirúrgicas, moldes y otros productos de hule que son difíciles de reciclar o reusar. Recientemente el desarrollo de pinturas y recubrimientos ambientalmente amigables basadas en PHA de cadena media, indica que tienen un potencial en países en donde las pinturas con

base en solventes orgánicos han empezado a ser restringidas por sus gobiernos (González, 2013).

Uno de los aspectos más importantes para la comercialización de los PHA es su valor agregado. A excepción de su uso como implantes biomédicos, la principal utilización de los PHA es como materiales de empaque biodegradables ambientalmente amigables lo cual solo les confiere un bajo valor agregado. Afortunadamente, desde que se ha logrado diseñar la estructura de los PHA, se han podido obtener materiales con características específicas. Recientemente un material textil de alta calidad a partir de PHBV se ha logrado manufacturar exitosamente. Se ha reportado también que los PHA con peso molecular ultra alto se pueden usar para fabricar fibras ultra fuertes para hilos o redes de pesca. Este tipo de propiedades le dan a los PHA un valor agregado alto (Wang *et al.*, 2014). Debido a que los monómeros de los PHA son mayormente ácidos hidroxialcanólicos quirales y ya que estos ácidos son importantes químicos usados como precursores o intermediarios en la síntesis de varios compuestos como productos farmacéuticos, antibióticos, aditivos en alimentos, fragancias y vitaminas, tienen aplicaciones con alto valor agregado esperando a ser explotados (Wang, 2014).

### **3.2 Biorreactores con membrana (BRM)**

Los procesos de membrana son modernas técnicas de separación fisicoquímica que usan las diferencias de permeabilidad de los constituyentes del agua como un mecanismo de separación. Durante el tratamiento con membranas, el agua es bombeada contra la superficie de la membrana resultando en la producción de un producto clarificado o filtrado llamado permeado y de un producto de desecho llamado retenido o concentrado. La membrana, un material sintético de menos de 1mm de espesor, es permeable para algunos componentes del influente pero semipermeable o impermeable para otros. Durante la operación, los componentes permeables pasan a través de la membrana y los componentes impermeables son retenidos del lado de su alimentación (Crittenden, 2012; Howe *et al.*, 2012). Una membrana es un material que permite que algunos componentes físicos, químicos, o biológicos puedan pasar más fácilmente a través de ella que otros, basándose la remoción de contaminantes en un proceso de separación por tamaños. Puede decirse entonces que las membranas poseen una permeabilidad selectiva. (Stephenson *et al.*, 2006; Stuetz, 2009; Henze, 2017).

La filtración puede definirse como el proceso que separa las partículas suspendidas (una fase sólida dispersa) de una fase líquida haciendo pasar la suspensión a través de un medio poroso. En la filtración con membranas, el flujo de alimentación es una suspensión (o un sistema de dos fases) en la que la fase sólida que será separada puede incluir sedimentos algas, bacterias, protozoos, virus y coloides. Su objetivo es el de producir un producto del cual los sólidos elegidos han sido completamente removidos (Crittenden, 2012).

Actualmente se utilizan cuatro tipos de membranas impulsadas por presión en el tratamiento de aguas municipales: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración y ósmosis inversa (OI) (Crittenden, 2012). Las membranas usadas en la filtración del licor mezclado caen en el rango de la microfiltración y la ultrafiltración, con diámetros de poro entre 0.01 a 4  $\mu\text{m}$  (van Haandel, 2012). Las membranas de mayor tamaño de poro son las membranas de microfiltración, y pueden rechazar materiales del tipo particulado, así como algunas bacterias. Las membranas de ultrafiltración, poseen un tamaño de poro más pequeño; además de remover los mismos componentes también pueden rechazar algunos virus. Las membranas de nanofiltración, poseen un tamaño de poro aún más pequeño, y por lo tanto es aún más selectiva rechazando la mayor parte de la materia orgánica y muchos micro-contaminantes. La membrana de ósmosis inversa es la de menor tamaño de poro, y se caracteriza por ser capaz de rechazar incluso materia tan pequeña como iones monovalentes tales como el sodio ( $\text{Na}^+$ ) y el cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) (Henze, 2017). En la figura (3-5) se muestran las generalidades de las membranas, rangos de tamaño y el tipo de materia que retienen.

Los biorreactores de membrana combinan un tratamiento biológico de biomasa en suspensión con la filtración/separación mediante una membrana de MF o UF. La sinergia entre estos dos procesos hace de este sistema uno de los más eficientes logrando efluentes de excelente calidad muchas veces aptos para su reutilización. El sistema de BRM aerobio ha tratado

exitosamente efluentes de un amplio rango de aguas residuales industriales, incluyendo cosméticos, farmacéuticos, fabricación de metales, textiles, rastros, productos lácteos, bebidas, papelería y productos químicos diversos (Stephenson, 2006; Howe, 2012).

Entre las ventajas más importantes que ofrece este sistema se pueden mencionar (Stephenson, 2006; Henze, 2017):

- La producción de un permeado de alta calidad, clarificado y desinfectado en una única etapa (equivalente a una filtración terciaria).
- Control absoluto e independiente del tiempo de retención de sólidos y del tiempo de retención hidráulico, parámetros que normalmente están acoplados en las plantas de tratamiento convencionales.
- La operación a altas concentraciones de sólidos suspendidos del licor mezclado (SSLM), lo cual reduce el tamaño del reactor requerido y promueve el desarrollo de bacterias nitrificantes específicas y por lo tanto mejora la eliminación de compuestos del nitrógeno.
- La operación a altos tiempos de retención de sólidos (TRS), lo cual brinda una oportunidad para utilizar poblaciones bacterianas de crecimiento lento, posibilitando un tratamiento mejorado (p. ej. degradación de micro-contaminantes orgánicos, compuestos orgánicos refractarios, etc.).
- Reducción en la producción de lodos.

Puede decirse que un MBR reemplaza efectivamente tres procesos individuales de los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales: el sistema de lodos activados, la sedimentación secundaria y la desinfección (Figura 3-6) (Henze, 2017).

En lo que respecta al funcionamiento biológico de un BRM, la capacidad de operar los tiempos de retención hidráulica y celular por separado permite manejar bajos TRH y altos TRC. A su vez un alto TRC permite concentraciones altas de SSLM, lo que a su vez provoca bajos valores de la relación F/M y por consiguiente bajas cargas orgánicas. Incitando a los organismos a entrar en una fase de mantenimiento en la que el sustrato existente es usado mayormente para la generación de energía y los rendimientos de la biomasa ( $Y$ ) son muy bajos (Stephenson, 2006; Henze, 2017). Relaciones F/M tan bajas como 0.05 a 0.15 d<sup>-1</sup> se han reportado para ciertos casos (Stephenson, 2006). Al incluir una membrana en el proceso se pueden manejar y mantener fácilmente concentraciones de 25 g/L de SSLM en el tratamiento de aguas residuales municipales; aunque concentraciones entre 10 y 20 g/L son más comunes. Siendo estas dependientes del tipo de agua residual, de las características de la membrana y de la configuración del BRM (Stephenson, 2006; Henze, 2017). En el caso de las aguas residuales industriales concentraciones de 50 g/L de SSLM se han observado en varias industrias, mientras que en algunos casos especiales se han reportado casos de hasta 80 g/L (Stephenson, 2006; van Haandel, 2012). El tipo de membrana también influye en la concentración recomendable, con concentraciones en torno a 8 g/L para un módulo de fibra hueca y de 12 g/L para membranas planas (Henze, 2017). Las edades de lodos pueden ser fácilmente de 30 días o más para aguas municipales, siendo valores más comunes entre 10 y

20 días. En algunos casos de aguas industriales o investigaciones de laboratorio se han manejado edades de lodos de 100, 150 y hasta 300 días (Vera, 2009). La carga de materia orgánica que puede recibir y tratar puede variar de 2000 a 4000 mg/L de DQO para aguas municipales (Vera, 2009).

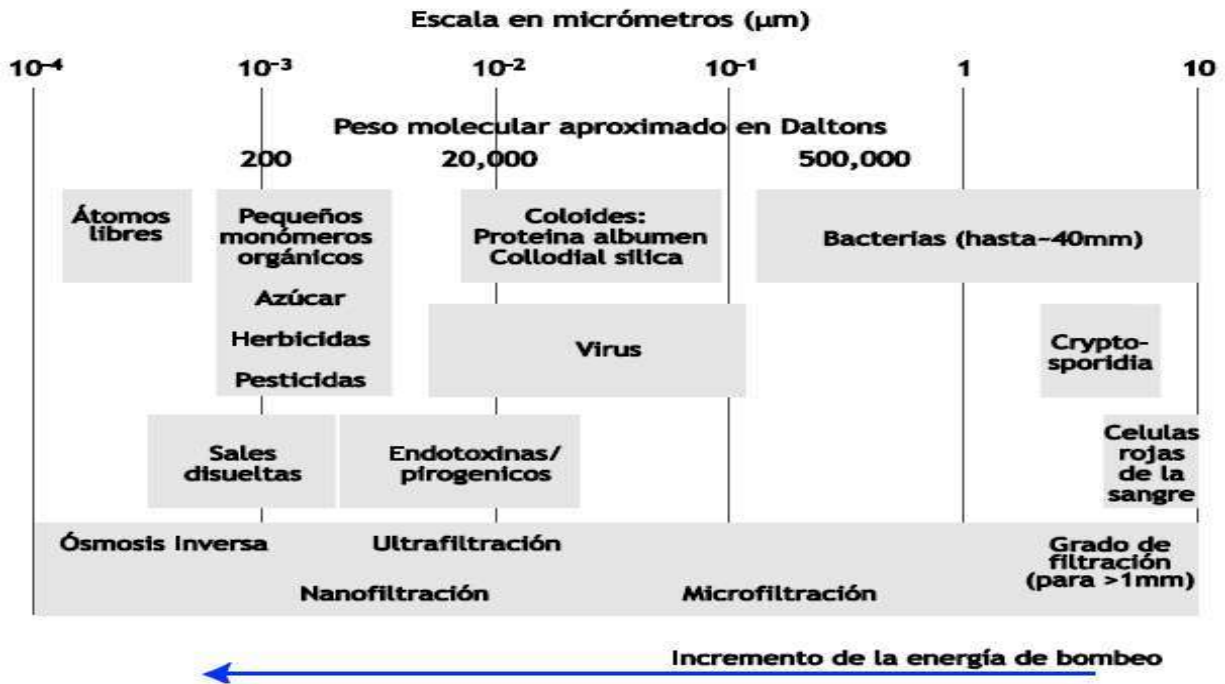


Figura 3-5. Vista general de los procesos de membranas: clasificación, rango de tamaños y tipo de materia que retienen (Henze, 2017).

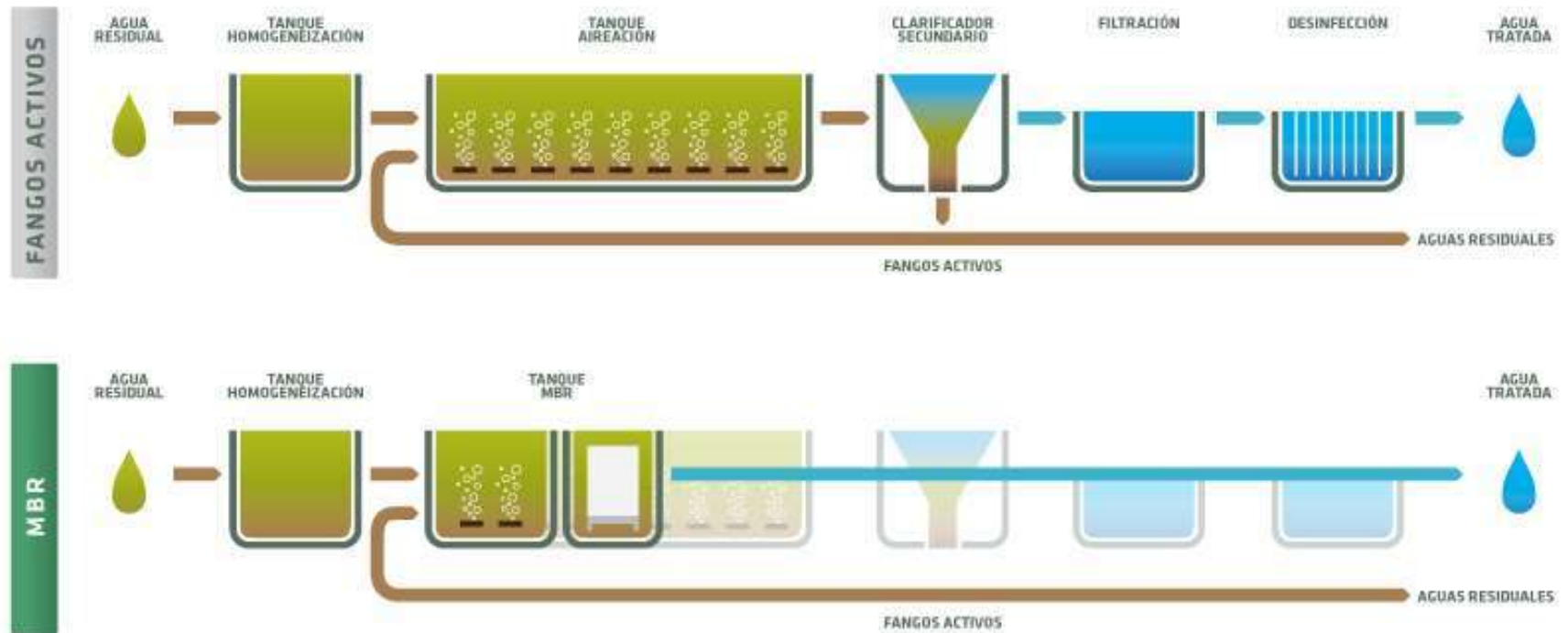


Figura 3-6. Fases del tren de tratamiento para un BRM. Se aprecia como el tanque de lodos activados, el clarificador secundario y el tratamiento terciario pueden ser sustituidos por un BRM. (Tomado de [http://www.europembr.com/images/content/1/c39\\_proceso\\_MBR\\_c39.jpg](http://www.europembr.com/images/content/1/c39_proceso_MBR_c39.jpg), 2012).

Las membranas de microporos fueron patentadas por primera vez en la década de 1920 y su uso se limitó principalmente a los laboratorios hasta la de cada de 1950. Siendo usadas principalmente para enumerar bacterias, eliminar microorganismos y partículas de las corrientes de líquidos y gases, y fraccionar y dimensionar macromoléculas como proteínas y estudios de difusión. El U.S. Public Health Service (U.S. PHS) adoptó la filtración con membranas como método para identificar bacterias coliformes en 1957. Fue a partir de la década de 1950 que las industrias comenzaron a aplicar la filtración con membranas a gran escala y el primer interés en su utilización para la producción de agua potable comenzó en la década de 1980, cuando las empresas de servicios públicos y los organismos reguladores se preocuparon cada vez más por la contaminación microbiológica (Henze, 2017).

A pesar de que los BRM son sistemas muy eficientes, algunas de sus características no son tan favorables limitando su uso en países de economías emergentes. El primer factor es el costo de la propia membrana y de los requerimientos de energía, los cuales pueden llegar a ser muy altos. Seguido de problemas de operación como el ensuciamiento de la membrana o fouling, el cual se produce principalmente por las altas concentraciones de SSLM y los altos TRC favoreciendo la aparición de EPS que ayudan a la formación de una biopelícula o cake sobre la membrana. Aunque en realidad este ensuciamiento se da a través de una serie de mecanismos fisicoquímicos y biológicos que pueden clasificarse en tres principales: bloqueo de poro, constricción del poro y formación del cake. Algunas consecuencias negativas de este fenómeno son: la necesidad de lavados químicos de la membrana, reemplazo de la membrana cuando esta alcanza el valor de presión transmembranal crítica (haciendo cero el valor del flujo transmembranal) debido al fouling irreversible, aumento de la viscosidad y densidad del licor mezclado causando problemas en el mezclado y en la transferencia de oxígeno, para lo cual muchas veces se da un aumento en el requerimiento de aireación o incluso el uso de oxígeno puro en lugar de aire (Crittenden, 2012; Henze, 2017).



### **3.3 Modelos matemáticos y simulación: una herramienta para estudiar y mejorar procesos**

Para comprender los alcances de la simulación por computadora es necesario comprender los términos: sistema, modelo matemático y simulación. Un sistema es una interconexión de componentes que realizan conjuntamente uno o varios objetivos determinados (Peláez and Mejía, 2000). Uno de los aspectos básicos de un sistema es que puede ser observado y controlado (Hydromantis Inc., 2015b). Un sistema tiene dos tipos de interacciones: las entradas (variables del ambiente que afectan al sistema) y las salidas (variables del sistema que afectan al ambiente) (Hydromantis Inc., 2015b). Un experimento es el proceso de extraer información de un sistema a través de la manipulación de sus entradas, con el objeto de entender dicho sistema (Hydromantis Inc., 2015b). Un modelo es una aproximación a un sistema al cual se le puede aplicar un experimento para responder preguntas acerca del sistema. Es una abstracción de un sistema. Puede ser una pieza de hardware o simplemente una comprensión de cómo trabaja un sistema (Hydromantis Inc., 2015b). Un modelo matemático es un conjunto de expresiones matemáticas que describen el comportamiento de las variables que caracterizan un sistema y se obtienen al estudiar las leyes físicas que están involucradas en el proceso biológico (Peláez, 2000). Puede ser tan simple como una ecuación que relacione dos variables o tan complejo como un grupo de ecuaciones que interactúan entre sí (Peláez, 2000). Una simulación es un experimento realizado sobre un modelo; por lo que se puede decir que la simulación es a un modelo lo que la experimentación es a un sistema (Hydromantis Inc., 2015b). Aunque no necesariamente se realiza en una computadora, la gran mayoría de simulaciones en ingeniería se realizan con ayuda de esta. Una simulación matemática es una descripción codificada de un experimento en referencia a un modelo sobre el cual se aplicará dicho experimento; para obtener las soluciones de las ecuaciones y compararlas con datos reales y corroborar o desechar la hipótesis (Peláez, 2000; Hydromantis Inc., 2015b).

El uso moderno del término simulación se remonta a 1940 cuando Von Neumann y Ulam introdujeron el término "Análisis de Monte Carlo" para aplicarlo a una técnica matemática que se usaba para resolver las ecuaciones de ciertos problemas de protección nuclear, que eran demasiado complejos para ser tratados analíticamente y demasiado costosos para ser resueltos de forma experimental (Peláez, 2000). Churchman presentó una idea formal de lo que implica una simulación, que puede entenderse para los sistemas biológicos de la siguiente forma: un modelo matemático ( $x$ ) simula un sistema biológico ( $y$ ), cumpliendo las siguientes condiciones: 1. ( $x$ ) y ( $y$ ) son sistemas formales, 2. Se considera ( $y$ ) como el sistema real, 3. ( $x$ ) se toma como una aproximación del sistema real, 4. Las reglas de validez en ( $x$ ) no están exentas de error (Peláez, 2000).

Algunas de las principales ventajas que la simulación permite son: 1. Pruebas claras y objetivas en los sistemas biológicos propuestos como objeto de estudio, aumento de la rapidez en el procesamiento de datos y obtención de respuestas útiles para la toma de decisiones en problemas del mundo real; 2. Repetir los experimentos varias veces, inclusive cambiando las

condiciones intrínsecas y extrínsecas que afectan el sistema biológico en estudio, esto hace que la simulación sea una herramienta útil para el diseño y la evaluación de técnicas innovadoras; 3. Predecir el comportamiento de un sistema biológico real con una gran aproximación, lo cual los convierte en herramientas útiles en la docencia y la investigación (Peláez, 2000).

Modelar significa el proceso de organizar el conocimiento de un sistema dado. Al realizar experimentos el conocimiento acerca de un sistema se acumula y al entender sus relaciones causa-efecto y al colocar las observaciones en un orden espacial-temporal, el conocimiento acumulado durante el experimento es organizado. Es por esto que un sistema es mejor entendido por el proceso de modelado (Hydromantis Inc., 2015b). El primer aspecto importante para la modelación es definir el comportamiento con respecto al tiempo. Existen dos tipos de modelos: dinámicos y de estado estacionario. Los modelos en estado estacionario se caracterizan por tener caudales y cargas constantes a lo largo del tiempo, y tienden a ser relativamente sencillos. Esta sencillez convierte a estos modelos en una herramienta ideal para el diseño. Los modelos dinámicos se utilizan para describir la variación de los diferentes estados y variables como una función del tiempo, tales como caudales y cargas. Los modelos dinámicos son más complejos que los modelos en estado estacionario y son útiles en la predicción de la respuesta de un sistema (Henze, 2017). El siguiente aspecto es la selección de nivel de detalle del modelo. Los métodos tradicionales de diseño se basan en los llamados modelos de “caja negra”, los cuales se enfocan en las características del influente y el efluente, mientras que poco o casi nada se conoce de lo que sucede al interior del proceso. Al refinar esta aproximación se obtiene un modelo de “caja gris”, tal como el modelo ASM1; el cual hace una división de los lodos en fracciones: materia orgánica inerte, biomasa heterótrofa, biomasa autótrofa, etc. Si se incluye además información del metabolismo de los organismos y de las rutas metabólicas, esta aproximación se acerca a un modelo tipo “caja de cristal”, como los modelos ASM2D y ASM3 (Henze, 2017). Finalmente, todos los modelos matemáticos caen dentro de dos tipos: modelos empíricos y modelos mecanísticos. Un modelo empírico se basa en el conocimiento de los parámetros esenciales para describir el comportamiento de interés, y vincularlos mediante relaciones empíricas producto de la observación. Los mecanismos y/o procesos que operan en el sistema no se conocen o se ignoran: el clásico enfoque de caja negra. En contraste, un modelo mecanístico se basa en la conceptualización de algunos de los mecanismos biológicos/físicos que operan en el sistema, es decir, se basa en una idea conceptual (Henze, 2017).

Finalmente es importante mencionar las ventajas más importantes de la utilización de modelos en el tratamiento de aguas residuales, entre las cuales están (Henze, 2017):

- Obtener información sobre el rendimiento de las plantas
- Evaluar posibles escenarios para optimizar los procesos
- Evaluar un nuevo diseño de una planta
- Brindar soporte en la toma de decisiones para la operación de la planta
- Desarrollar nuevos esquemas de control

### **3.3.1 Modelos matemáticos de biomasa en suspensión**

Los modelos son una descripción matemática de una serie de procesos que ocurren en un espacio delimitado como tanques y reactores (Van Loosdrecht and Henze, 1999). Se expresan a través de balances de materia tomando en cuenta la cinética y estequiometría que participa en los procesos y el flujo. Los procesos que forman el modelo son relacionados a través de ecuaciones, las cuales se resuelven para poder describir los cambios en el sistema a través de las variables de estado (concentración de biomasa, oxígeno, DQO, por ejemplo) (García, 2016). Los modelos de lodos activados (ASM por sus siglas en inglés: Activated Sludge Models) son metodologías que representan el estado del arte aplicado en procesos de tratamiento (Espinosa-Rodríguez and Fall, 2015; Mejía, 2017).

Los modelos matemáticos desarrollados por la Asociación Mundial del Agua (IWA, por sus siglas en inglés) son los más usados a nivel mundial para representar los procesos de tratamiento biológico de aguas residuales, tanto en casos de investigación, educación, optimización de procesos y análisis y diseño de plantas de tratamiento. Esto debido a que las variables cinéticas y los procesos dinámicos que incluyen reflejan bastante bien los procesos reales. Aunque todos parten del proceso de lodos activados (ASM1) con el curso del tiempo y experimentación este modelo se fue ampliando para incorporar nuevos procesos como la remoción biológica del fósforo (Díaz, 2003). Existen hoy cuatro generaciones de modelos de la IWA, el ASM1 original y el muy reciente ASM3, capaces de predecir la degradación de la materia orgánica, nitrificación y desnitrificación en lodos únicos, y el ASM2 y su versión modificada ASM2d que incluyen además la remoción biológica del fósforo (Díaz, 2003). Los modelos desarrollados por la IWA no son los únicos que existen ya que a partir de estos se han desarrollado otros modelos que incluyen algunas modificaciones (Mantis y New General) con diferentes propósitos de modelación y simulación (Tabla 3.4) (Mejía, 2017).

Las características principales de los modelos ASM son (García, 2016):

- Son de tipo determinístico o mecanístico.
- Con una sola expresión matemática se describen fenómenos parciales reales.
- El modelo se expresa a través de un balance de masas y describe cambios en las concentraciones del sistema.
- Los balances combinan el transporte de sustancias (flujos) y los procesos de transformación.
- Los procesos de transporte son características específicas de cada sistema: configuración geométrica del reactor, distribución de flujos, mezcla, recirculación, purga de lodos, etc.
- Los procesos de transformación dependen del ambiente local, es decir, los compuestos químicos cambian de estructura con una velocidad en función de su biodegradabilidad (rápida, lenta, inerte).

De forma individual cada modelo contiene una matriz matemática con ecuaciones cuya resolución representa los procesos llevados a cabo en un reactor biológico. La resolución de estas ecuaciones es muy compleja, y requiere un software especializado para ello, a estos programas computacionales se les llama simuladores (Mejía, 2017). Los conceptos del modelo original ASM1 o de sus modificaciones más actuales se implementan en varios programas o software de diseño como: Aquasim, Biowin, GPS-X, SSSP, Simba, etc. (Díaz, 2003).

Tabla 3-4. Modelos desarrollados por la IWA y otros que también se desarrollaron a partir de estos (Henze et al., 2017).

| Modelo    | Nitrificación | Desnitrificación | Descomposición Heterótrofa/Autótrofa | Hidrólisis | EPBR | PAO Desnitrificantes | Lisis de PAO/PHA | Fermentación | Remoción química de fósforo | Reacciones | Variables de estado | Referencias             |
|-----------|---------------|------------------|--------------------------------------|------------|------|----------------------|------------------|--------------|-----------------------------|------------|---------------------|-------------------------|
| UCTOLD    | •             | •                | MR, Cst                              | AE         |      |                      |                  |              |                             | 8          | 13                  | Dold et al., 1980, 1991 |
| ASM1      | •             | •                | MR, Cst                              | AE         |      |                      |                  |              |                             | 8          | 13                  | Henze et al., 1987      |
| ASM3      | •             | •                | RE, EA                               | Cst        |      |                      |                  |              |                             | 12         | 13                  | Gujer et al., 1999.     |
| UCTPHO    | •             | •                | MR, Cst                              | AE         | •    |                      | Cst              | •            |                             | 19         | 19                  | Wentzel, 1988, 1989     |
| ASM2      | •             | •                | MR, Cst                              | AE         | •    |                      | Cst              | •            | •                           | 19         | 19                  | Henze et al., 1995      |
| ASM2d     | •             | •                | MR, Cst                              | AE         | •    | •                    | Cst              | •            | •                           | 21         | 19                  | Henze et al., 1999      |
| B&D       | •             | •                | MR, Cst                              | AE         | •    | •                    | AE               | •            |                             | 36         | 19                  | Barker and Dold, 1997   |
| TUDP      | •             | •                | MR, Cst                              | AE         | •    | •                    | AE               | •            |                             | 21         | 17                  | Meijer, 2004            |
| ASM3-bioP | •             | •                | RE, EA                               | Cst        | •    | •                    | AE               |              |                             | 23         | 17                  | Rieger et al., 2001     |

PAO Desnitrificantes, actividad de los PAO desnitrificantes incluida en el modelo; MR, concepto de muerte y regeneración; AE, dependiente del aceptor de electrones; RE, concepto de respiración endógena; Cst = independiente del aceptor de electrones.

### **3.3.2 Hipótesis de bi-sustrato y de decaimiento-regeneración celular**

Uno de los logros más significativos que permitió una mejor comprensión de los procesos de biomasa en suspensión, fue la adopción de la DQO como componente modelo para el sustrato. Ya que la DQO es el único parámetro que permite establecer una liga clara entre los equivalentes de electrones del sustrato orgánico, la biomasa activa y el oxígeno utilizado. Además de ser una prueba rápida y repetible (Çokgör *et al.*, 1998; Díaz, 2003).

Realizar balances de masa de los diferentes componentes de sistema es de primera importancia, esta tarea no es simple ya que los compuestos sufren transformaciones debido al crecimiento, respiración y muerte de las células (Hydromantis Inc., 2015b). La medición de materia orgánica comúnmente se hace mediante DQO, aunque también se puede medir con COT, SS, DQO<sub>5</sub> y DBO<sub>U</sub>; no obstante cada una de estas presentan inconvenientes como no poder determinar el requerimiento de O<sub>2</sub> de cada fracción de la materia (COT y SS), no incluyen los compuestos orgánicos inertes o medir únicamente los compuestos organismos usados en la respiración y no proporcionan información acerca de la cantidad convertida en células (DBO<sub>5</sub> y DBO<sub>U</sub>) (Hydromantis Inc., 2015b). Con la DQO todos estos problemas se pueden solucionar. Se puede automatizar y mide todas las fracciones orgánicas de un agua residual en equivalentes de oxígeno; lo cual provee un vínculo directo entre la carga orgánica y los requerimientos de oxígeno. Los balances de masa se pueden establecer fácilmente mediante la DQO. Esto sería: la DQO del influente es igual a la DQO del efluente más la DQO del lodo más el oxígeno consumido (Hydromantis Inc., 2015b).

La introducción de dos conceptos fue fundamental para el éxito y mejor funcionamiento de los nuevos modelos: la hipótesis del bi-sustrato y la hipótesis del decaimiento-regeneración celular. Se sabía previamente que la materia orgánica es muy heterogénea, formada por una amplia gama de compuestos, pero las observaciones experimentales ayudaron a llegar al consenso de que la materia orgánica biodegradable puede dividirse en dos grupos de compuestos (modelo bi-sustrato) que se diferencian por sus tasas de degradación. Estos dos grupos se identificaron como DQO fácilmente biodegradable y DQO lentamente biodegradable (Çokgör, 1998; Díaz, 2003). Debido a que el concepto tradicional de respiración endógena no explicaba el rápido índice de demanda de oxígeno que se presentaba cuando un reactor cambiaba de condiciones anaerobias a aerobias, surgió el modelo decaimiento-regeneración. En este modelo el material celular muerto es liberado al medio gracias a la lisis celular; una fracción de este material se considera no biodegradable y se mantiene como un residuo inerte, mientras que la fracción restante es considerada lentamente biodegradable; pudiendo así regresar al ciclo y ser utilizada por los organismos sobrevivientes después de un proceso de hidrólisis (Jeppsson, 1996).

### 3.3.3 Modelos ASM1 y ASM3

El modelo ASM1 fue desarrollado en 1987 por el Task Group creado por la IWA, con el propósito de simular la degradación de la materia orgánica así como la nitrificación y la desnitrificación de los procesos de lodos activados de tipo lodos únicos (Jeppsson, 1996; García, 2016). El modelo fue presentado utilizando una notación matricial y cuenta con:

- 13 componentes en total: 7 disueltos y 6 particulados.
- 9 procesos: 3 de crecimiento, 2 de decaimiento y 4 de hidrólisis.

El ASM1 se convirtió en la mayor referencia para muchos científicos y para muchos proyectos de tratamiento de agua residual, además de que estimuló y enfocó la investigación a nivel internacional proporcionando una plataforma común que hizo posible la discusión de resultados complejos de muchas investigaciones. Después de los primeros 10 años de experiencia trabajando con el modelo, se hicieron evidentes algunos errores en el modelo (Henze *et al.*, 2000). Entre ellos: el ASM1 no incluye las expresiones cinéticas que pueden manejar la limitación de nitrógeno y alcalinidad de los organismos heterótrofos; el ASM1 considera al nitrógeno orgánico biodegradable soluble y particulado como compuestos del modelo, estos al no poderse medir fácilmente hacen el uso del ASM1 innecesariamente complicado; la cinética de la amonificación en el ASM1 no se puede cuantificar fácilmente, además de que el proceso ocurre tan rápidamente que apenas afecta las predicciones del modelo; el ASM1 diferencia la materia orgánica particulada dependiendo de si tiene su origen en el influente o en el decaimiento de la biomasa, siendo estas fracciones imposibles de diferenciar en la realidad; en la estructura del ASM1 el proceso de hidrólisis tiene un efecto dominante sobre las predicciones en el consumo de oxígeno y en la desnitrificación de los heterótrofos, cuando en realidad este proceso es representado por varios procesos acoplados como la hidrólisis, la lisis celular y el almacenamiento de sustratos, por lo que la identificación de la cinética de estos procesos combinados es difícil; la lisis combinada con hidrólisis y el crecimiento son usados para describir los efectos concentrados de la respiración endógena, de por ejemplo, el almacenamiento de compuestos, la muerte, la depredación y la lisis de la biomasa, lo cual conduce a dificultades adicionales en la evaluación de los parámetros cinéticos; cuando se presentan elevadas concentraciones de sustratos orgánicos fácilmente biodegradables, se ha observado el almacenamiento de polihidroxialcanoatos y algunas veces de lípidos o glicógeno, bajo condiciones aeróbicas o anóxicas en plantas de lodos activados, este proceso no se encuentra incluido en el ASM1; el ASM1 no permite diferenciar la tasa de decaimiento de los nitrificantes bajo condiciones aerobias o anóxicas, lo que conduce a problemas en la predicción de tasas máximas de nitrificación; El ASM1 no predice directamente la tan frecuentemente medida concentración de sólidos suspendidos en el licor mezclado (Henze, 2000).

Considerando todos estos defectos y basados en la evidencia experimental del almacenamiento celular de compuestos orgánicos, el Task Group propuso en 1998 el Modelo de Lodos Activados No. 3 (ASM3). El cual proporciona una herramienta que podría ser usada

en la siguiente generación de modelos de lodos activados. El ASM3 se basa en el desarrollo de un mejor entendimiento de los procesos de lodos activados, entre los que se encuentra la posibilidad de dar seguimiento al almacenamiento interno de compuestos, el cual tiene un importante papel en el metabolismo de los organismos. Otro cambio importante fue el reemplazo del concepto de muerte-regeneración celular por el de respiración endógena, evitando así el problema de la recirculación de la DQO liberada como parte del proceso de descomposición y que posteriormente es hidrolizada para usarse nuevamente como sustrato (Henze, 2017). El modelo cuenta con 9 procesos principales entre ellos la hidrólisis, los procesos de crecimiento bacteriano, los procesos de almacenamiento celular de sustrato, procesos de respiración endógena y de respiración de compuestos almacenados. Los componentes del modelo son 13: 7 solubles y 6 particulados (Henze, 2000).

La razón más importante para la introducción del ASM3 fue el reconocimiento de la importancia de tres diferentes tasas de consumo de oxígeno en el proceso: la tasa de consumo rápido de oxígeno para la degradación de DQO<sub>rb</sub>, la tasa lenta de consumo asociada a la degradación de DQO<sub>lb</sub>, y la tasa aún más lenta asociada a la OUR endógena. En contraste, en el modelo ASM1 existe solo un proceso que consume oxígeno (Henze, 2017). Otro problema del modelo ASM1 es la recirculación de DQO en el proceso. La DQO particulada que se libera como parte del proceso de descomposición, y luego de ser hidrolizada se utiliza nuevamente en el proceso de crecimiento. Debido a esta recirculación, el cambio de un parámetro en el modelo, afecta a todos los demás procesos, lo que a la vez hace difícil la automatización del proceso de calibración. En el modelo ASM3, este problema ha sido resuelto reemplazando el proceso de descomposición (muerte y regeneración) por el proceso de respiración endógena, el cual elimina el problema de la recirculación de DQO. En otras palabras, una vez que se han producido células, estas comienzan a oxidarse a ellas mismas y mediante este proceso la biomasa se reduce a través de la mineralización aerobia (Henze, 2017).

El ASM3 no es el modelo final ni general para los lodos activados; tal como el ASM1, es una estructura y una plataforma para futuros desarrollos. Está diseñado para ser el núcleo de diferentes modelos, al cual pueden acoplarse fácilmente módulos para la remoción biológica de fósforo, precipitación química, crecimiento de organismos filamentosos o cálculos de pH. Al igual que el ASM1, el ASM3 se relaciona con los mismos fenómenos dominantes: consumo de oxígeno, producción de lodos, nitrificación y desnitrificación, en sistemas de lodos activados (Henze, 2000).

El flujo de DQO en el ASM1 es bastante complejo, el ciclo de muerte (decaimiento) – regeneración de los heterótrofos y el proceso de decaimiento de los nitrificantes están estrechamente interrelacionados. Resultando en significados diferentes y confusos de las dos tasas de decaimiento. Por su parte, en el ASM3 los procesos de conversión de los dos grupos de organismos están claramente separados y los procesos de decaimiento son descritos con modelos idénticos (Henze, 2000).



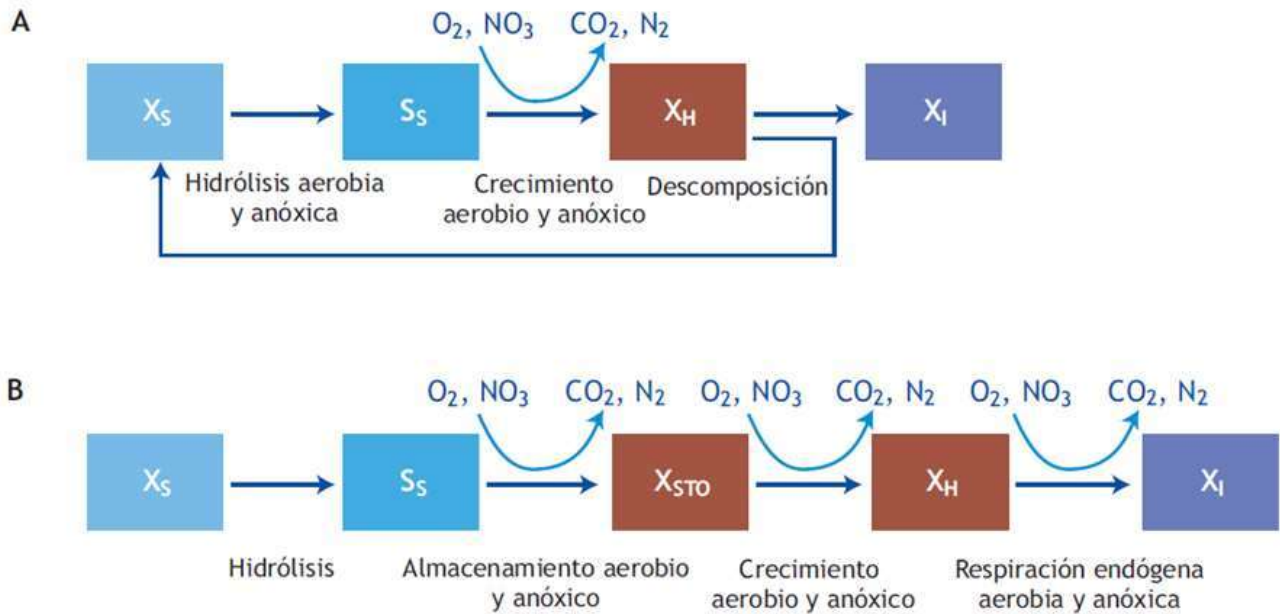


Figura 3-8. Flujo y degradación de la DQO en el modelo ASM1 (A) y modelo ASM3 (B). se puede observar que la recirculación de DQO en el modelo ASM3 se ha eliminado y se incorpora el almacenamiento de sustancias de reserva (Henze et al., 2017).

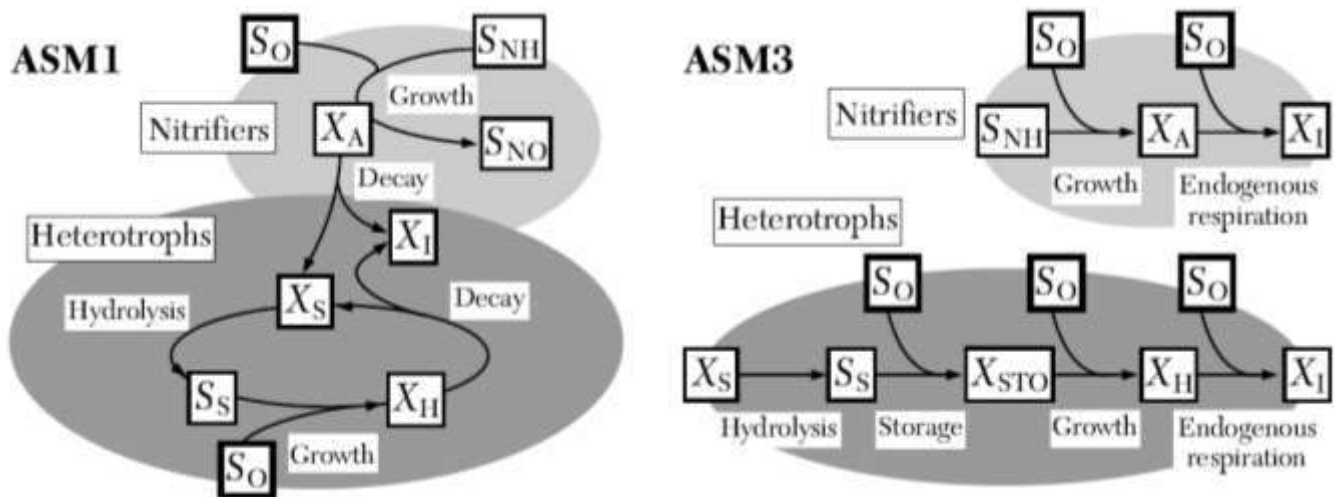


Figura 3-7. Flujo de DQO en el ASM1 y ASM3. En el ASM1 los organismos heterótrofos usan la DQO en un esquema de reacciones cíclicas: el decaimiento alimenta la hidrólisis y dispara un crecimiento adicional, los nitrificantes decaen y aumentan el crecimiento heterótrofo, los organismos heterótrofos y autótrofos no pueden ser completamente separados, solamente existen dos puntos de entrada de oxígeno. En el ASM3 los heterótrofos y autótrofos son completamente separados, no existe flujo de DQO de un grupo a otro, existiendo diferentes puntos de entrada de oxígeno (Henze, 2000).

### 3.3.4 Componentes y procesos del ASM3

La complejidad del ASM3 es similar a la del ASM1, únicamente cambiando el énfasis que se hacía en la hidrólisis por la del almacenamiento de sustratos orgánicos. El ASM3 considera el almacenamiento celular interno de compuestos, por lo que se requiere que la biomasa se modele con una estructura celular interna propia. Los procesos de decaimiento, que incluyen la depredación, deben incluir ambas fracciones de la biomasa, por lo tanto, se requieren cuatro procesos de decaimiento, pérdida de biomasa heterótrofa ( $X_{BH}$ ) y materia almacenada ( $X_{STO}$ ) tanto en fase aerobia como en fase anóxica, y la cinética de los procesos de crecimiento deben relacionarse con la relación  $X_{STO}/X_{BH}$  (Henze, 2000).

En el ASM3 los componentes solubles se denotan con la letra *S*, mientras que los componentes particulados con la letra *X*. Los 13 componentes del ASM3 se muestran en la Tabla 3.5 (Henze, 2000).

Un concepto que se usará ampliamente en el desarrollo de los procesos de estequiometría dentro del modelo es la Demanda Teórica de Oxígeno (DTO). Para la materia orgánica la DQO se puede aproximar analíticamente a esta DTO; pero para alguna materia inorgánica la DTO debe calcularse basada en las reacciones redox de referencia del  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  (Henze, 2000).

El ASM3 incluye únicamente los procesos de transformación microbológica, los procesos de precipitación química no se incluyen, pero pueden ser fácilmente integrados. Los 9 procesos incluidos son los siguientes (Henze, 2000):

1. Hidrólisis.
2. Almacenamiento aerobio de sustratos fácilmente biodegradables.
3. Almacenamiento anóxico de sustratos fácilmente biodegradables.
4. Crecimiento aerobio de los heterótrofos.
5. Crecimiento anóxico de los heterótrofos.
6. Respiración endógena aerobia.
7. Respiración endógena anóxica.
8. Respiración aerobia de productos de almacenamiento.
9. Respiración anóxica de productos de almacenamiento.

Tabla 3-5. Componentes solubles y particulados del modelo ASM3 (Henze, 2000).  $X_{BH}$ ,  $X_{BA}$  y  $X_{STO}$  al ser materia biodegradable el modelo les asigna unidades de DQO.

| Componentes solubles     |  | Medido como               | Unidades       |
|--------------------------|--|---------------------------|----------------|
| $S_{O_2}$                | Oxígeno disuelto   | $O_2$                     | $gO_2/m^3$     |
| $S_I$                    | Orgánicos solubles inertes                                       | ---                       | $gDQO/m^3$     |
| $S_S$                    | Sustratos fácilmente biodegradables                              | DQO                       | $gDQO/m^3$     |
| $S_{NH_4}$               | Nitrógeno amoniacal y de amonio                                  | $NH_4^+ - N + NH_3 - N$   | $gN/m^3$       |
| $S_{N_2}$                | Dinitrógeno (nitrógeno molecular), liberado por desnitrificación | $N_2$                     | $gN/m^3$       |
| $S_{NOX}$                | Nitrógeno de nitritos y nitratos                                 | $NO_3^- - N + NO_2^- - N$ | $gN/m^3$       |
| $S_{ALK}$                | Alcalinidad, bicarbonato   | ---                       | $molHCO_3/m^3$ |
| Componentes particulados |  | Medido como               | Unidades       |
| $X_I$                    | Orgánicos particulados inertes                                   | DQO                       | $gDQO/m^3$     |
| $X_S$                    | Sustratos lentamente biodegradables                              | DQO                       | $gDQO/m^3$     |
| $X_{BH}$                 | Biomasa heterótrofa activa                                       | DQO                       | $gDQO/m^3$     |
| $X_{STO}$                | Orgánicos almacenados por los heterótrofos                       | DQO                       | $gDQO/m^3$     |
| $X_{BA}$                 | Biomasa autótrofa activa, organismos nitrificantes               | DQO                       | $gDQO/m^3$     |
| $X_{SS}$                 | Sólidos suspendidos totales                                      | SS                        | $gSS/m^3$      |

### 3.3.5 Descripción del sistema matricial de los modelos ASM

Los distintos modelos desarrollados previamente al lanzamiento del ASM1 tuvieron muy poca difusión debido a su complejidad, la falta de orden al presentarlos y la poca capacidad de las computadoras (Díaz, 2003; Espinosa-Rodríguez *et al.*, 2012). Fue particularmente la notación matricial que se introdujo junto al ASM1, lo que facilitó la comunicación de modelos complejos y permitieron que la discusión se enfocara en los aspectos esenciales de la modelación de la biocinética. El mayor impacto que produjo la familia de modelos ASM fue el de proporcionar un lenguaje común que los modeladores pueden hablar usando los conceptos, la nomenclatura y la notación matricial de los ASM. Un problema frecuente relacionado con los artículos que presentan modelos que describen sistemas complejos es la dificultad para seguir las ideas del autor; particularmente rastrear todas las interacciones de los componentes del sistema (Henze, 2000). Debido a la forma en que cada autor escribía y describía los procesos biológicos en forma de balance de masas usando ecuaciones ya manipuladas o simplificadas, donde es difícil recobrar o aislar los diferentes procesos (Díaz, 2003). Se concluyó por parte del Task Group que el formato de matriz, basado en el trabajo de Peterson (1965), para representar un modelo ofrecía la mejor oportunidad para resolver el problema al mismo tiempo que consideraba la mayor cantidad de información (Henze, 2000). Esta es una forma muy bien estructurada de presentar los elementos básicos del modelo y su interrelación en una sola

tabla (Díaz, 2003; Espinosa-Rodríguez, 2012). En la tabla 3.6 se da un ejemplo del uso de la notación matricial del modelo Mantis para tres componentes y dos procesos relacionados con la biomasa heterótrofa en condiciones aerobias (Mejía, 2017):

Tabla 3-6. Ejemplo de notación matricial ilustrada con un modelo de crecimiento heterótrofo en medio aerobio, del modelo Mantis (Mejía, 2017).

| Componentes →i  | 1  | 2   | 3   | Tasa de reacción  |
|---|--|---|---|---|
| Procesos ↓j   | $X_{B,H}$  | $S_s$   | $S_o$   |   |
| 1.- Crecimiento   | 1  | $-\frac{1}{Y_H}$                              | $\frac{-(1 - Y_H)}{Y_H}$                        | $\mu_H \left( \frac{S_s}{K_{SH} + S_s} \right) \left( \frac{S_o}{K_{OH} + S_o} \right) \left( \frac{K_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left( \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) X_{B,H}$   |
| 2.- Decaimiento   | -1   |   |   | $(b_H) (X_{B,H})$   |
| Parámetros estequiométricos<br>$Y_H \rightarrow$ coeficiente de rendimiento | Biomasa heterótrofa<br>(mg DQO L <sup>-1</sup> ) | Sustrato soluble<br>(mg DQO L <sup>-1</sup> ) | Oxígeno disuelto<br>(- mg DQO L <sup>-1</sup> ) | Parámetros cinéticos<br>$\mu_H \rightarrow$ tasa de crecimiento específica de los heterótrofos<br>$b_H \rightarrow$ tasa de decaimiento de los heterótrofos<br>$K_{SH} \rightarrow$ coeficiente de media saturación del sustrato biodegradable disponible<br>$K_{OH} \rightarrow$ coeficiente de media saturación del oxígeno<br>$K_{NH} \rightarrow$ coeficiente de media saturación del NAT<br>$K_{NO} \rightarrow$ coeficiente de media saturación del nitrato |

En la tabla mostrada se enlistan (Díaz, 2003; García, 2016):

- Los componentes  $i$ : oxígeno disuelto, sustrato soluble y biomasa heterótrofa, con su simbología en la primera fila y su descripción y unidades en la última.
- Los procesos  $j$  en la primera columna: crecimiento y decaimiento.
- En el centro de la matriz se dan los coeficientes estequiométricos  $v_{ji}$  para cada proceso  $j$ , respecto a cada componente  $i$ .  
ejemplo: El proceso de crecimiento puede escribirse:  $v_{13} S_o + v_{12} S_s \rightarrow v_{11} X_{B,H}$
- Última columna: expresiones cinéticas de la ley de velocidad de cada proceso,  $\rho_j$ .
- En la misma matriz se consignan también la nomenclatura de los componentes y definición de los parámetros cinéticos.

Basándose en el ejemplo dado, para calcular el comportamiento del componente “biomasa heterótrofa” ( $X_{B,H}$ ) se tomarán en cuenta los procesos que participan en sus cambios (crecimiento y decaimiento) mismos que serán multiplicados por su tasa de reacción y, de ser el caso, dicho resultado se sumará a la multiplicación del siguiente proceso por su tasa de reacción. De esta manera la ecuación para la biomasa heterótrofa quedaría de la siguiente manera:

$$\frac{dX_{B,H}}{dt} = 1 * \left[ \mu_H \left( \frac{S_S}{K_{SH} + S_S} \right) \cdot \left( \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right) \cdot \left( \frac{K_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \cdot \left( \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) X_{B,H} \right] + (-1) * [(bH) \cdot (X_{B,H})]$$

Igualmente, la ecuación para el sustrato soluble sería:

$$\frac{dS_S}{dt} = -\frac{1}{Y_H} * \left[ \mu_H \left( \frac{S_S}{K_{SH} + S_S} \right) \cdot \left( \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right) \cdot \left( \frac{K_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \cdot \left( \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) X_{B,H} \right]$$

Y finalmente, la ecuación para el oxígeno disuelto quedaría:

$$\frac{dS_O}{dt} = \frac{-(1 - Y_H)}{Y_H} * \left[ \mu_H \left( \frac{S_S}{K_{SH} + S_S} \right) \cdot \left( \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right) \cdot \left( \frac{K_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \cdot \left( \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) X_{B,H} \right]$$

### 3.3.6 GPS-X

Es un programa de computadora diseñado por Hydromantis Inc., que permite el modelado matemático, la simulación, optimización y manejo de plantas de tratamiento de agua residual. Contiene una interface amigable, que permite introducir datos de caracterización del agua de forma rápida y sencilla, armar una planta de tratamiento de agua residual mediante el uso de íconos que simulan los procesos físicos y biológicos. Además permite escribir, editar y cambiar los modelos ya cargados, agregar cálculos, algoritmos, y nuevas variables dependiendo de lo que el usuario esté buscando (Hydromantis, 2015) (Mejía, 2017).

Entre las características importantes con las que cuenta, están (García, 2016):

- Tablero de dibujo. Crea modelos, simplemente arrastrando los procesos unitarios y conectándolos.
- Biblioteca completa de Modelos de Procesos Unitarios. GPS-X contiene la biblioteca más grande de los modelos de procesos de la industria, que cubren una amplia gama de tratamientos de líquidos y sólidos. Contiene un gran número de modelos biológicos que cubren todos los procesos de tratamiento comunes para el carbono, el nitrógeno, el fósforo y el control de pH.
- Interfaz de Simulación simplificada Permite el acceso de forma rápida y fácil de los resultados de las simulaciones, además los datos de salida están disponibles para ser vistos, copiados o impresos.

La interfaz del GPS-X está basada en los modelos ASM1, ASM2d, ASM3, Mantis: versión ASM1 de Hydromantis y contiene una modificación que describe con precisión la

desnitrificación aerobia, Twostepmantis: variación del modelo Mantis con dos fases de desnitrificación, New General: ASM1 ampliado para la eliminación biológica de fósforo, Prefermenter: modelo para la generación de ácidos grasos volátiles para los procesos de eliminación biológica de fósforo (García, 2016).

Entre los alcances del GPS-X, se pueden mencionar: determinar la capacidad máxima de las instalaciones existentes (incluyendo el pre- tratamiento y el tratamiento terciario), minimizar los gastos de capital mediante la evaluación de los proyectos de las plantas, optimizar las plantas de tratamiento existentes, ayudar en el diseño de nuevas plantas de tratamiento de aguas residuales, evaluar múltiples escenarios de manera eficiente (García, 2016).

A pesar de que fue el primer simulador de plantas de tratamiento de agua residual, el GPS-X sigue siendo uno de los programas computacionales más prácticos y utilizados, ya que proporciona soporte técnico, así como capacitación continua a través de video conferencias. Los simuladores existentes actualmente en el mercado se enlistan en la Tabla 3.7.

*Tabla 3-7. Comparativa entre los distintos simuladores disponibles en el mercado (Hydromantis, 2015, Mejía, 2017).*

| Nombre del software | Sector académico                   |              | Sector industrial |                      |                             |
|---------------------|------------------------------------|--------------|-------------------|----------------------|-----------------------------|
|                     | Analista de programas informáticos | Investigador | Consultor         | Operador del proceso | Proveedor                   |
| Aquasim             | ✓                                  | ✓            |                   |                      | EAWAG                       |
| AS40                |                                    | ✓            | ✓                 |                      | Aquasystem                  |
| Asim                | ✓                                  | ✓            |                   |                      | EAWAG                       |
| Biowin              |                                    | ✓            | ✓                 |                      | EnviroSim Associates LTD.   |
| Capdetwors          | ✓                                  | ✓            | ✓                 | ✓                    | Hydromantis                 |
| Crispism            |                                    |              |                   | ✓                    | CEiT                        |
| Daisy               |                                    | ✓            | ✓                 |                      | CEiT                        |
| Efor                |                                    | ✓            | ✓                 |                      | Efor Aps                    |
| GPS-X               | ✓                                  | ✓            | ✓                 | ✓                    | Hydromantis                 |
| Simba               |                                    | ✓            | ✓                 |                      | Otterpohl Wasserkonepte GbR |
| Simstep             |                                    |              |                   | ✓                    | -----                       |
| Simworks            |                                    | ✓            | ✓                 | ✓                    | Hydromantis                 |
| SSSP                |                                    | ✓            | ✓                 | ✓                    | Prof. Grady                 |
| UCP                 |                                    | ✓            | ✓                 |                      | Prof. Ekama                 |

### 3.4 Antecedentes.

Actualmente el uso de modelación y simulación en biorreactores para el tratamiento de aguas residuales se ha enfocado únicamente en la evaluación y optimización de los procesos para la remoción de contaminantes o predecir la calidad del efluente bajo distintas condiciones de operación. Respecto al tipo de reactor que nos interesa, BRM, algunos estudios de modelación se orientaron a simular su funcionamiento y predecir la cinética de los biopolímeros presentes en las sustancias poliméricas extracelulares (EPS) que conforman la biopelícula bacteriana y el efecto de biofouling que se produce en la membrana del reactor por dicha biopelícula (Janus, 2014). Otro enfoque en la modelación de BRM se ha orientado a conocer y predecir las condiciones hidrodinámicas dentro del reactor y como estas afectan la distribución y retención del amoníaco en la membrana y su separación de la fase acuosa (Shirazian *et al.*, 2012). Por otra parte, las investigaciones sobre modelación de la producción de PHA se han orientado a la producción en reactores tipo batch con cultivos específicos, variando las condiciones de operación, sustrato o limitando la concentración de nutrientes. (Ocampo, 2015) modelaron el efecto de la temperatura sobre el consumo de amoníaco y la producción de PHA en un cultivo de *P. Fluorescens* en un reactor tipo batch en condiciones aerobias. Utilizaron melaza de azúcar como sustrato principal mezclado con otras fuentes de carbono y compuestos de amoníaco como nutriente limitante. Se lograron una alta producción de PHA (2.14 g/L de PHA)/(2.83 g/L de biomasa) y una alta remoción de amoníaco (99.9%) a una temperatura de 30°C. (Khanna and Srivastava, 2005a) modelaron la producción de PHB para un cultivo de *R. eutropha* en un reactor batch bajo condiciones de limitación de sustrato estudiando además la inhibición por fuentes de carbono, nitrógeno y fósforo. Lográndose una producción de 10.9 g/L de PHB cuando la concentración de biomasa fue de 19.7 g/L, teniendo una productividad de 0.18 g/L-h, utilizando fructosa como sustrato. Se determinó en este tipo de modelaciones que es de suma importancia tener en cuenta los términos asociados al crecimiento y a la inhibición de crecimiento como la limitación de nutrientes y sustratos. Aunque después se identificó que un término más comprensivo y que refleja el verdadero impacto del crecimiento y producción de PHB por *R. eutropha* es la relación carbono-nitrógeno (C:N) (Khanna, 2005a). Mejía Maya (2017), simuló la remoción de nitrógeno amoniacal total (NAT) en un biorreactor de lecho móvil (RLM) para un sistema acuícola recirculado (RAS), por dos vías: la nitrificación-desnitrificación simultánea (NDS) y la asimilación; estudiando diferentes valores para la relación carbono/nitrógeno (C:N) desde 0.5 hasta 25. Obteniendo que para la relación C:N=5 la remoción de NAT fue de 83.8%. García (2016), realizó la simulación de un biorreactor con membranas (BRM) acoplado también a un sistema acuícola recirculado (RAS) con la finalidad de conocer los valores de las tasas de los parámetros biológicos en el reactor, variando los valores de carga orgánica de 0.05 a 0.5 kgDQO/kgSSV-d. Es evidente que se necesita crear un vínculo entre la producción de PHA y el tratamiento de aguas residuales y realizar más investigaciones ya sean a nivel experimental o con ayuda de la modelación y simulación. En ese sentido, Loeza (2017) condujo una importante investigación, ya que fue uno de los primeros trabajos en los que se incorporó la producción de PHA a un BRM. El cual se operó de manera continua alimentado con dos aguas residuales sintéticas fabricadas a partir de ácido

acético y glucosa. Para cada una de las dos aguas residuales sintéticas se trabajaron dos cargas orgánicas distintas, con valores de 0.1 y 0.3 kgDQO/kgSSV·d respectivamente. Lográndose rendimientos para el sustrato a base de ácido acético de 2.53% y 8.89% del peso seco celular para las cargas orgánicas de 0.1 y 0.3 respectivamente. Por su parte el sustrato a base de glucosa obtuvo rendimientos de 4.06% y 5.01% del peso seco celular para las cargas orgánicas de 0.1 y 0.3 respectivamente.



## 4. Materiales y métodos

### 4.1 Modelo físico

#### 4.1.1 Características del reactor

El reactor en que se basará la simulación es un biorreactor con membranas sumergidas a escala piloto, ubicado en el Laboratorio de Biología Acuática en la Facultad de Biología de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Está construido con acrílico transparente y tiene un volumen de 70 L. Funciona bajo el régimen de mezcla completa y tiene forma cilíndrica con base de cono truncado (Figura 4.1) (Loeza, 2017).

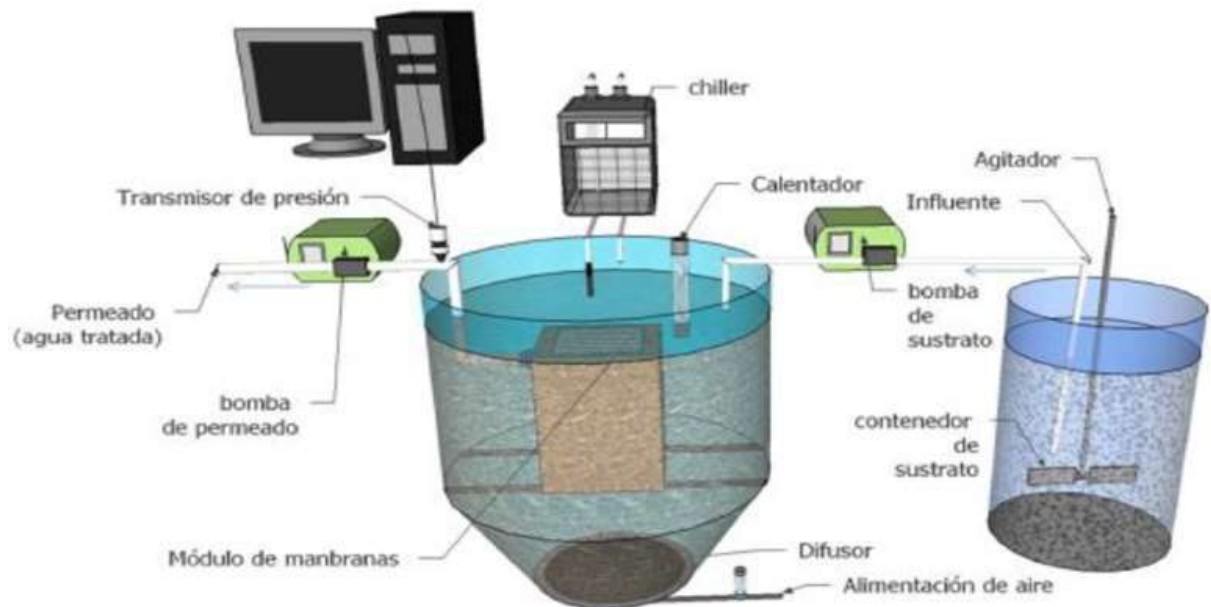


Figura 4-1. Esquema de operación del BRM y sus componentes (Loeza, 2017).

Los caudales tanto de entrada (influyente) como de salida (efluente) se pueden controlar mediante dos bombas peristálticas marca Watson Marlow® modelo 323. La aireación es suministrada a través de un difusor de burbuja fina tipo disco de 22 cm de diámetro, que además proporciona agitación al sistema a través de una corriente de aire en flujo ascendente, reduciendo el riesgo de colmatación de la membrana. El módulo de membranas (Figura 4.2) consta de ocho láminas de polifluoruro de vinilideno y está instalado en sentido paralelo al flujo de aire, con la finalidad de procurar un mayor cizallamiento de las burbujas con las membranas. Las especificaciones de la membrana se muestran en la Tabla 4.1 (Loeza, 2017).

| Concepto            | Dimensión          | Unidad                         |
|---------------------|--------------------|--------------------------------|
| Material            | PVDF               |                                |
| Diámetro de poro    | 0.14               | μm                             |
| Numero de hojas     | 8                  | pza                            |
| Espacio entre hojas | 12                 | mm                             |
| Área de filtración  | 0.20               | m <sup>2</sup>                 |
| Densidad de área    | 54                 | m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> |
| Resistencia nominal | 1x10 <sup>12</sup> | m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> |

Tabla 4-1. Características y especificaciones del módulo de membranas (Loeza, 2017).

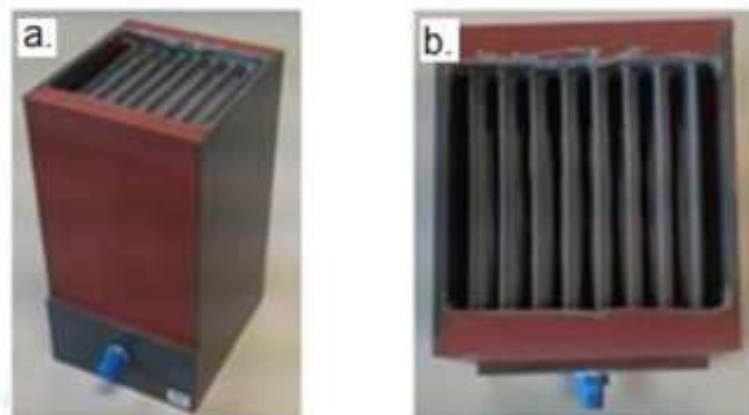


Figura 4-2. Módulo de membranas del reactor. **a.** Vista frontal. **b.** Vista de cara superior.

#### 4.1.2 Condiciones experimentales y características del influente

Las condiciones experimentales de operación del reactor y las características del influente que se servirán como datos de entrada se basaran en lo trabajado por (Loeza, 2017). El influente de agua residual sintética suministrado fue de 22.09 L/d, para mantener un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 3.17 d. Éste parámetro de operación se estableció de acuerdo a los rangos óptimos para BRM (Tchobanoglous *et al.*, 2014). El sistema permaneció en condiciones aerobias, con una concentración de oxígeno superior a 2 mgO<sub>2</sub>/L. La temperatura de operación se mantuvo en 20°C ± 2°C, regulándose mediante un enfriador marca BOYU® modelo C-150. Este parámetro se definió con base en el rango de operación óptimo para los sistemas de biomasa en suspensión para tratamiento de aguas residuales municipales (Tchobanoglous, 2014). El pH se mantuvo dentro del rango 6.5 - 7.5 (Amulya *et al.*, 2015), mismo que fue regulado mediante la adición de hidróxido de sodio (NaOH) y ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 2N. Se

trabajó con un flujo transmembranal de 4.6 L/m<sup>2</sup>-h, establecido de acuerdo a las características y especificaciones de la membrana.

El reactor se inoculó con una suspensión biológica concentrada, proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales “Las Garzas” del municipio de Pátzcuaro, Michoacán. Las características iniciales de la suspensión se presentan en la tabla 4.2.

*Tabla 4-2. Características iniciales de la suspensión (Loeza, 2017).*

| <b>DQO<sub>tot</sub></b> | <b>DQO<sub>sol</sub></b> | <b>SSV</b> | <b>SSV/SST</b> | <b>SOUR</b>                 |
|--------------------------|--------------------------|------------|----------------|-----------------------------|
| (mgDQO/L)                | (mgDQO/L)                | (mgSSV/L)  | (mgSSV/SST)    | (mgO <sub>2</sub> /mgSSV·L) |
| 875                      | 679                      | 595        | 0.75           | 0.284                       |

El reactor se alimentó con un agua residual sintética diseñada a partir ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) y otra a partir de glucosa (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) como fuente de carbono; ambos sustratos fueron enriquecidos con nitrato de amonio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) y fosfato de amonio (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). Los nutrientes fueron proporcionados con una relación C:N:P = 30:2:1. Los niveles de carga orgánica se establecieron dentro del rango típico de operación de un BRM, de acuerdo con Metcalf y Eddy (2015), mientras que la concentración de biomasa se mantuvo por encima de 5000 mgSSV/L. Las características de los cuatro diseños de agua residual se muestran en la Tabla 4.3. Se tuvieron entonces cuatro corridas experimentales, una para cada diseño de agua residual en las que se tuvo una fase de adaptación y una fase estable con las bacterias adaptadas a las nuevas condiciones.

Tabla 4-3. Características de los cuatro diseños de agua residual sintética, para dos fuentes de carbono y dos cargas orgánicas (Loeza, 2017).

| <b>DISEÑO AC 0.1</b>                             |             | <b>DISEÑO AC 0.3</b>                             |             |
|--|-------------|--|-------------|
| Fuente de carbono: Ácido acético                 |             | Fuente de carbono: Ácido acético                 |             |
| DQO <sub>tot</sub> = 1888.3 mg/L                 |             | DQO <sub>tot</sub> = 5210 mg/L                   |             |
| CO <sub>teórica</sub> = 0.11 kgDQO/kgDQO·kgSSV·d |             | CO <sub>teórica</sub> = 0.30 kgDQO/kgDQO·kgSSV·d |             |
| CO <sub>real</sub> = 0.11 kgDQO/kgDQO·kgSSV·d    |             | CO <sub>real</sub> = 0.29 kgDQO/kgDQO·kgSSV·d    |             |
| C:N:P = 30:2:1                                   |             | C:N:P = 30:2:1                                   |             |
| <b>REACTIVOS</b>                                 |             | <b>REACTIVOS</b>                                 |             |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  |             | (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  |             |
| P <sub>total</sub>                               | 196 mg/L    | P <sub>total</sub>                               | 588 mg/L    |
| NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>                  |             | NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>                  |             |
| N-NH <sub>4</sub> (total)                        | 467.5 mg/L  | N-NH <sub>4</sub> (total)                        | 1402.5 mg/L |
| CH <sub>3</sub> COOH                             |             | CH <sub>3</sub> COOH                             |             |
| Densidad   | 1.05 kg/L   | Densidad   | 1.05 kg/L   |
| Pureza   | 85 %        | Pureza   | 85 %        |
| Volumen  | 1.66 ml/L   | Volumen  | 1.66 ml/L   |
| CaCl   | 5 mg/L      | CaCl   | 5 mg/L      |
| MgSO <sub>4</sub>                                | 10 mg/L     | MgSO <sub>4</sub>                                | 10 mg/L     |
| <b>DISEÑO GL 0.1</b>                             |             | <b>DISEÑO GL 0.3</b>                             |             |
| Fuente de carbono: Glucósa                       |             | Fuente de carbono: Glucósa                       |             |
| DQO <sub>tot</sub> = 1485 mg/L                   |             | DQO <sub>tot</sub> = 4933.3 mg/L                 |             |
| CO <sub>teórica</sub> = 0.1 kgDQO/kgDQO·kgSSV·d  |             | CO <sub>teórica</sub> = 0.30 kgDQO/kgDQO·kgSSV·d |             |
| CO <sub>real</sub> = 0.09 kgDQO/kgDQO·kgSSV·d    |             | CO <sub>real</sub> = 0.28 kgDQO/kgDQO·kgSSV·d    |             |
| C:N:P = 30:2:1                                   |             | C:N:P = 30:2:1                                   |             |
| <b>REACTIVOS</b>                                 |             | <b>REACTIVOS</b>                                 |             |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  |             | (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  |             |
| P <sub>total</sub>                               | 196 mg/L    | P <sub>total</sub>                               | 588 mg/L    |
| NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>                  |             | NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>                  |             |
| N-NH <sub>4</sub> (total)                        | 467.5 mg/L  | N-NH <sub>4</sub> (total)                        | 1402.5 mg/L |
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>    | 1481.4 mg/L | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>    | 4444.3 mg/L |
| CaCl   | 5 mg/L      | CaCl   | 5 mg/L      |
| MgSO <sub>4</sub>                                | 10 mg/L     | MgSO <sub>4</sub>                                | 10 mg/L     |

## 4.2 Modelo digital

### 4.2.1 Definición del modelo digital

El modelo digital se construirá utilizando el software GPS-X de la compañía Hydromantis®, incluyendo únicamente las partes del sistema de mayor importancia, ya sea en los que se realizan procesos importantes o en los que sea necesario ingresar datos. El modelo se construye con objetos que representan cada uno de los procesos del tratamiento y con conectores que definen la secuencia del flujo. De esta manera se incluyeron un objeto para el influente, un objeto para el BRM y otro más para el efluente, considerándose suficientes para el funcionamiento del sistema ya que no se consideran recirculaciones, tratamiento primario ni tratamiento terciario. Es importante mencionar que cada objeto además de su respectivo icono incluye de manera implícita ciertos modelos que deben ser elegidos para su funcionamiento y estos se eligen de acuerdo al propósito del estudio y de los parámetros que deben ser alimentados para una correcta simulación (Hydromantis Inc., 2015b). El modelo digital con sus objetos y conectores se muestran en la Figura 4-3.

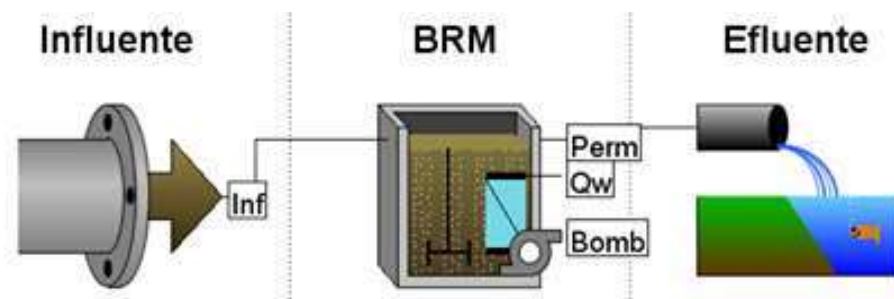


Figura 4-3. Iconos y conectores del modelo digital que indican los componentes y secuencia de flujo del sistema.

Los modelos que definen el sistema y que como un primer paso se deben seleccionar son (Hydromantis Inc., 2013):

- Modelo del influente.
- Modelo del BRM.
  - Modelo biológico.
  - Modelo hidráulico.
  - Modelo de filtración.
- Modelo del efluente

En el presente estudio el modelo usado para el influente es el modelo codfractions, para el efluente solo está disponible el modelo default y el modelo biológico para el BRM es el modelo ASM3. Es importante recalcar que para el BRM además de elegir el modelo biológico, se debe especificar su forma de operación y esto se especifica seleccionando el modelo hidráulico y el

modelo de filtración (Hydromantis Inc., 2013), lo cual se abordara más adelante. La Figura 4-4 ilustra la selección de los modelos para cada objeto del modelo digital.

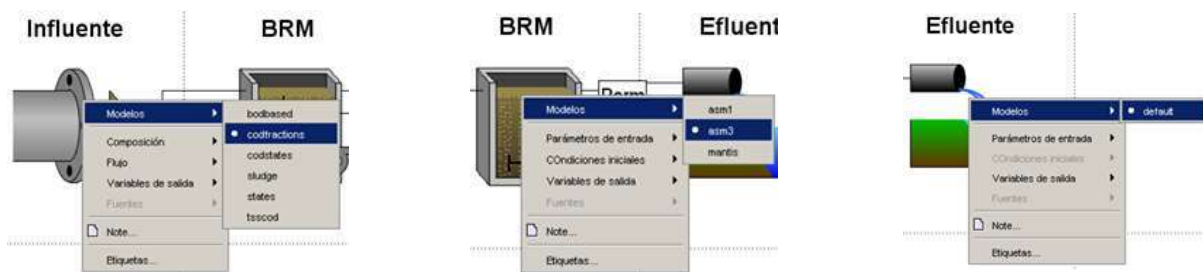


Figura 4-4. Selección de modelos para cada uno de los objetos del modelo digital.

Otro elemento de gran importancia que debe especificarse, es la librería con la cual trabajará el modelo. Una librería es una colección de variables de estado o componentes del agua residual que se utilizarán en los procesos del modelo biológico (Hydromantis Inc., 2015b). Es importante elegir la librería adecuada para el modelo biológico, ya que algunas de las librerías no incluyen todas las variables necesarias para los procesos de un modelo o incluyen variables que no son necesarias. Las diferentes librerías disponibles en GPS-X se muestran en la Tabla 4-4, cada una contiene un conjunto de variables dependiendo de los procesos de tratamiento que se vayan a modelar (Hydromantis Inc., 2015b).

Tabla 4-4. Librerías disponibles en el software GPS-X.

|                 |  |
|-----------------|--|
| <b>CNLIB</b>    | Librería Carbono-Nitrógeno                                     |
| <b>CNIPLIB</b>  | Librería Carbono-Nitrógeno-Contaminantes Industriales          |
| <b>CNPLIB</b>   | Librería Carbono-Nitrógeno-Fósforo                             |
| <b>CNPIPLIB</b> | Librería Carbono-Nitrógeno-Fósforo-Contaminantes Industriales  |
| <b>CN2LIB</b>   | Librería Avanzada Carbono-Nitrógeno                            |
| <b>CN2IPLIB</b> | Librería Avanzada Carbono-Nitrógeno-Contaminantes industriales |

La librería que permite trabajar con el modelo ASM3 de la forma más simple, es decir enfocada únicamente en remoción de materia orgánica y nitrógeno, es la librería CNLIB o librería carbono-nitrógeno. La cual fue seleccionada para alimentar el modelo por contener la variable de interés involucrada en el proceso de almacenamiento celular interno de sustancias de reserva, representado por la variable  $X_{STO}$ . Las variables incluidas en la librería CNLIB y los modelos compatibles se muestran en la Tabla 4-5, en la cual también se muestran las variables utilizadas por cada modelo (Hydromantis Inc., 2015a).

Cuando elegimos un modelo para el influente, este nos permite ingresar un conjunto de componentes del agua residual, así como un grupo de fracciones, relaciones y coeficientes estequiométricos diferentes para cada modelo, con las cuales se calcularán las variables de estado y variables compuestas. En la Tabla 4-6 Se muestra una comparación entre los modelos de bodbased y codfractions para el influente y las diferentes variables y fracciones que nos permite ingresar (Hydromantis Inc., 2015c). El modelo del influente elegido para nuestro modelo digital fue el modelo codfractions.

*Tabla 4-5. Librería CNLIB y sus modelos compatibles. Se muestran las variables utilizadas por cada modelo. La nomenclatura para las variables mostrada es la nomenclatura usada por el software GPS-X.*

| Variables de Estado Librería CNLIB |  | Modelo Biológico |      |          |
|------------------------------------|--|------------------|------|----------|
|                                    |  | MANTIS           | ASM1 | ASM3     |
| si                                 | Orgánicos solubles inertes                           | X                | X    | X        |
| ss                                 | Substrato fácilmente biodegradable (soluble)         | X                | X    | X        |
| xi                                 | Orgánicos particulados inertes                       | X                | X    | X        |
| xs                                 | Substrato lentamente biodegradable (particulado)     | X                | X    | X        |
| xu                                 | Partículas no biodegradables del decaimiento celular | X                | X    |          |
| <b>xsto</b>                        | <b>Productos de almacenamiento celular interno</b>   |                  |      | <b>X</b> |
| xbh                                | Biomasa heterotrofa activa                           | X                | X    | X        |
| xba                                | Biomasa autotrofa activa                             | X                | X    | X        |
| so                                 | Oxígeno disuelto                                     | X                | X    | X        |
| snh                                | Amonio libre y ionizado                              | X                | X    | X        |
| snd                                | Nitrógeno orgánico biodegradable soluble (en ss)     | X                | X    |          |
| xnd                                | Nitrógeno orgánico biodegradable particulado (xs)    | X                | X    |          |
| .sno                               | Nitrógeno de nitritos y nitratos                     | X                | X    | X        |
| snn                                | Dinitrógeno (nitrógeno molecular )                   | X                | X    | X        |
| salk                               | Alcalinidad  | X                | X    | X        |
| xii                                | Sólidos suspendidos inorgánicos inertes              | X                | X    | X        |

Tabla 4-6. Comparación de las variables y fracciones que se pueden ingresar en los modelos del influente bodbased y codfractions para la librería CNLIB. La nomenclatura de las variables es la nomenclatura usada por el software GPS-X.

| bodbased                               |  | codfractions                                     |  |
|--|--|--|--|
| Composición del influente              |  | Composición del influente                        |  |
| bod                                    | DBO5 carbonosa total                             | cod  | DQO total  |
| x                                      | Sólidos suspendidos totales                      | tkn  | NTK total  |
| tkn                                    | NTK total  | snh  | Amoníaco libre e ionizado                                  |
| Variables orgánicas                    |  | Oxígeno disuelto                                 |  |
| si                                     | Material orgánico soluble inerte"                | so   | Oxígeno disuelto   |
| xbh                                    | Biomasa heterotrófica activa                     | Compuestos nitrogenados                          |  |
| xba                                    | Biomasa autotrófica activa                       | sno  | Nitrógeno de nitratos y nitritos                           |
| xsto                                   | Producto almacenado en las células               | snn  | Dinitrógeno (nitrógeno molecular)                          |
| Oxígeno disuelto                       |  | Alcalinidad                                      |  |
| so                                     | oxigeno disuelto                                 | salk   | Alcalinidad  |
| Compuestos nitrogenados                |  | Fracciones del influente                         |  |
| sno                                    | Nitrógeno de nitratos y nitritos                 | icv  | Proporción XCOD / SSV                                      |
| snn                                    | Dinitrógeno (nitrógeno molecular)                | fbod   | Tasa DBO5 / DBOúltima                                      |
| Alcalinidad                            |  | Coeficientes del modelo de las fracciones de DQO |  |
| salk                                   | Alcalinidad                                      | ivt  | Proporción SSV / SST                                       |
| Fracciones del influente               |  | frscod   | Fracción soluble de la DQO total                           |
| icv                                    | Proporción XCOD / SSV                            | Fracciones orgánicas                             |  |
| fbod                                   | Tasa DBO5 / DBOúltima                            | frsi   | Fracción inerte de la DQO soluble                          |
| Coeficientes del modelo basados en DBO |  | frxs   | Fracción del substrato en la DQO particulada               |
| fss                                    | Substrato soluble/DBO última                     | frxbh  | Fracción de la biomasa heterotrófica en la DQO particulada |
| ivt                                    | Proporción SSV / SST                             | frxba  | Fracción de biomasa autotrófica en la DQO particulada      |
| Fracciones de nutrientes de ASM3       |  | frxsto   | Fracción almacenada de la DQO particulada                  |
| inbm                                   | Contenido de N de la biomasa activa              | Fracciones del nitrógeno                         |  |
| inxi                                   | Contenido de N en el material particulado inerte | frsnh  | Fracción del amonio en el NKT soluble                      |
| inxs                                   | Contenido de N en el substrato particulado       | Fracciones de nutrientes de ASM3                 |  |
| insi                                   | Contenido de N en el material inerte soluble     | inbm   | Contenido de N de la biomasa activa                        |
| inss                                   | Contenido de N en el substrato soluble           | inxi   | Contenido de N en el material particulado inerte           |
|  |  | inxs   | Contenido de N en el substrato particulado                 |
|  |  | insi   | Contenido de N en el material inerte soluble               |
|  |  | inss   | Contenido de N en el substrato soluble                     |



En el caso del BRM es necesario también especificar un modelo de operación, es decir el tipo de funcionamiento hidráulico del mismo. Los tres modelos de operación disponibles en el software se conocen como modelo simple, modelo intermedio y modelo avanzado. Al seleccionar un modelo de operación implícitamente se seleccionará un modelo hidráulico y un modelo de filtración (Hydromantis Inc., 2015b).

Los modelos de operación y sus diferencias se explican a continuación (Hydromantis Inc., 2015b):

- Modelo simple:
  - Considera únicamente la actividad biológica y la transferencia de  $O_2$ .
  - Se asume que las membranas funcionan sin problemas.
  - Por lo que no se consideran retrolavados ni cálculo de la presión transmembranal (PTM).
  - Se asume que no hay cambios de volumen en el reactor, el volumen es fijo.
  - Es la forma más común de modelar un BRM.
  - Sus usos mayormente son para dimensionamiento del tanque, producción de lodos, estudiar aspectos biológicos del reactor.
- Modelo intermedio:
  - Considera la actividad biológica, la transferencia de  $O_2$  y la formación del cake (pastel).
  - Se asume que las membranas tienen problemas de funcionamiento por lo que se considera la necesidad de retrolavados y la PTM es tomada en cuenta.
  - Se asume que el flujo de entrada es el mismo que el flujo de salida, por lo tanto, el volumen es fijo.
  - El flujo membranal se considera como el flujo del influente menos el volumen bombeado.
  - La PTM se calcula como una salida del sistema.
  - Es la segunda forma más común de modelar un BRM.
  - Tiene los mismos usos que el modo simple, además de usarse para estudiar la formación del cake (pastel de lodos) y sus efectos.
- Modelo avanzado:
  - Considera la actividad biológica, la transferencia de  $O_2$ , la formación del cake (pastel de lodos), la PTM y control completo sobre el flujo.
  - Incluye retrolavados y la PTM es tomada en cuenta, por lo tanto, el volumen es variable.
  - Se asume que el flujo de salida se controla mediante la PTM.
  - La PTM es un dato de entrada y no una salida del sistema.
  - Es la forma menos común de modelar un BRM.
  - Tiene los mismos usos que el modo simple e intermedio, pero la PTM es una entrada y requiere un control para mantener el flujo.

La Figura 4-5 muestra un diagrama de flujo que puede ayudar en la toma de decisión respecto al modo de operación más adecuado para el BRM, dependiendo del propósito que se persiga en la modelación (Hydromantis Inc., 2013):

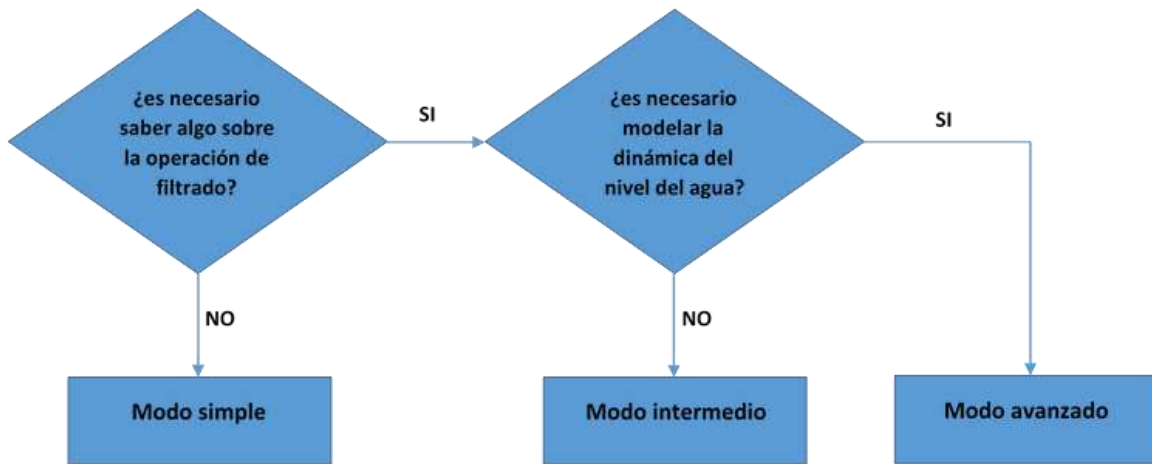


Figura 4-5. Diagrama de flujo para la toma de decisión del modo operativo para el BRM (Henze at al., 2017).

Debido a que nuestro estudio se centra en un proceso biológico, no hay necesidad de incluir cálculos respecto al funcionamiento de la membrana o en la dinámica hidráulica del modelo. De esta manera se optó por seleccionar el modo simple del BRM, el cual no considera retrolavados ni toma en cuenta la PTM además de suponer un volumen fijo. En la Figura 4-6 se muestra como fue seleccionado el modo simple de operación, especificando que no se tomaran en cuenta retrolavados ni presión transmembranal.

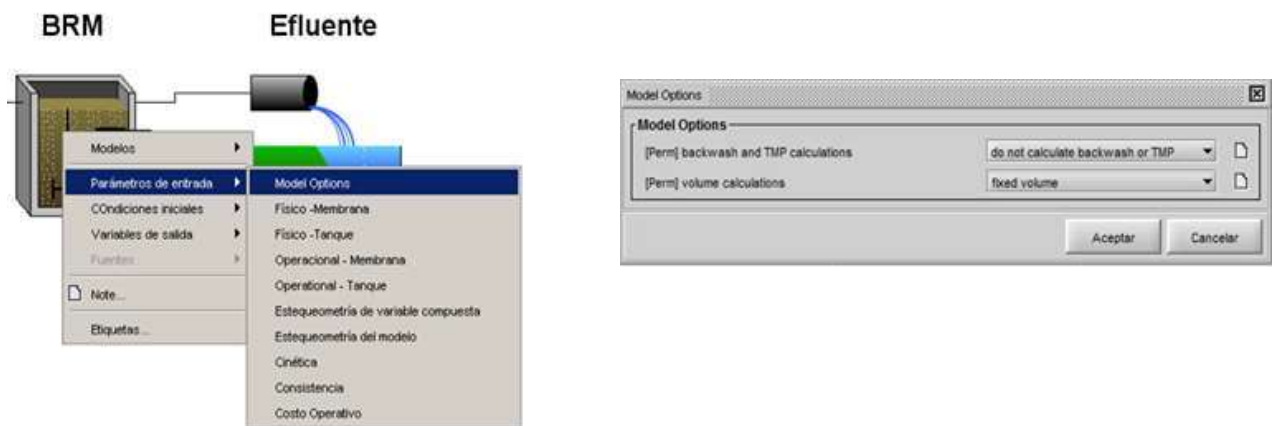


Figura 4-6. Selección del modelo operativo para el BRM, para este caso modelo simple sin considerar retrolavados ni presión transmembranal.

### **4.3 Calibración del modelo digital**

La calibración es el proceso de adecuar los parámetros del modelo para mejorar el ajuste entre el modelo y los datos reales (Espinosa-Rodríguez, 2012; Hydromantis Inc., 2015b). Es el proceso más importante para la simulación, ya que de esta dependen los buenos resultados que esta arroje. Las etapas principales durante la calibración son tres: evaluación de los datos, comparación de los datos con los resultados del modelo y ajuste de parámetros, el cual requiere un análisis de sensibilidad de las variables. En la evaluación de los datos se realiza un recuento de los datos disponibles, así como la identificación de cuales son de utilidad, también se verifican las relaciones de los parámetros o fracciones del influente que pueden obtenerse o calcularse a partir de los datos. En la comparación de los resultados del modelo con los datos se pueden identificar los parámetros que requieren ser ajustados para disminuir la diferencia con los datos reales. Finalmente se realiza el ajuste de parámetros, el cual tiene dos aproximaciones: la calibración formal utilizando el Optimizer, el cual es una herramienta automatizada del software, en este tipo de calibración se utiliza una gran cantidad de parámetros los cuales están correlacionados, siendo el método menos utilizado; y la calibración apoyada en criterio ingenieril para la cual se necesita realizar un análisis de sensibilidad de las variables que participan en el proceso. En esta última se ajustan únicamente los parámetros para los cuales se observó un cambio en el resultado de la variable de interés; esta es la forma más común de realizar calibraciones (Hydromantis Inc., 2015b).

Los modelos de biomasa en suspensión tienen tres tipos de parámetros que pueden ajustarse: parámetros del influente, parámetros biológicos y parámetros de sedimentación. Muchas veces el proceso de calibración puede reducirse a una correcta caracterización de los parámetros del influente y a su ajuste, ya que de estos depende el cálculo de los parámetros biológicos (variables de estado y variables compuestas); por lo que puede decirse que los parámetros del influente son los datos más importantes por ajustar. Durante su ajuste es importante realizar una correcta partición de la DQO en sus componentes solubles ( $S_s$ ), particulados ( $X_s$ ) e inertes ( $X_i$ ). Estos incluyen relaciones típicas del influente (SSV/SST, fracciones del N y P) y coeficientes estequiométricos (fracciones solubles, fracciones inertes, etc.) (Hydromantis Inc., 2015b).

Respecto a los parámetros cinéticos del modelo se puede decir que no es común ajustarlos; ya que han sido ampliamente estudiados y sus valores son bien conocidos. Sin embargo, estos también pueden ajustarse o modificarse cuando existe un interés por analizar algún aspecto específico del proceso biológico adicional al tratamiento del agua residual. Cuando sucede esto, de entre los diferentes parámetros cinéticos autótrofos y heterótrofos usualmente se ajustan las tasas de crecimiento como la de la biomasa autótrofa, los coeficientes de media-saturación como los del oxígeno y los coeficientes de inhibición del oxígeno, al ser estos más variables de una planta de tratamiento a otra (Hydromantis Inc., 2015b). En los modelos clásicos de diseño y operación de procesos biológicos para el tratamiento de aguas residuales, se obvian, generalizan o suponen varios aspectos y valores de parámetros que influyen

notoriamente en las predicciones del comportamiento de los sistemas (Espinosa-Rodríguez, 2012).

Para el análisis de sensibilidad el cual es de crucial importancia para la calibración originalmente se había propuesto utilizar la metodología empleada por (Mejía, 2017), en la cual elaboró una tabla semáforo clasificando los parámetros cinéticos de acuerdo a su grado de influencia y elaborando la gráfica de comportamiento para cada uno, así como su respectivo modelo de regresión el cual indica su tasa de cambio. Pero dicha metodología solo puede ser aplicada cuando el comportamiento de la variable de interés tiene una tendencia constante al alza o a la baja como respuesta a algún parámetro cinético. Razón por la cual, como se explicará más adelante no fue posible aplicar esta metodología. Optándose por hacer un análisis más sencillo, de forma manual se fue variando un parámetro a la vez dentro de un rango específico y observando su efecto sobre la variable de interés.

#### 4.3.1 Evaluación de parámetros del influente

Como se comentó previamente los datos fueron obtenidos del trabajo experimental de (Loeza, 2017); en el cual se caracterizaron los principales parámetros del influente, del licor mezclado del reactor y del efluente. Con estos se pueden calcular algunas fracciones y coeficientes necesarios para los ajustes, los cuales para este trabajo se muestran en la Tabla 4-7.

Tabla 4-7. Fracciones y relaciones para el influente a partir de los datos experimentales.

| FASE                              | FRACCIONES Y RELACIONES DEL INFLUENTE |  |                |  |                                 |
|-----------------------------------|---------------------------------------|--|----------------|--|---------------------------------|
|                                   | icv<br>XCOD/SSV                       | fbod<br>DBO <sub>5</sub> /DBO <sub>U</sub> | ivt<br>SSV/SST | frscod<br>DQO <sub>tot</sub> - DQO <sub>part</sub> /DQO <sub>tot</sub> | frsnh<br>N-NH <sub>4</sub> /NTK |
| ESTABLE<br>SUSTRATO 1<br>CO = 0.1 | 1.461529412                           | -  | 0.821256039    | 0.005364291  | -                               |
| ESTABLE<br>SUSTRATO 1<br>CO = 0.3 | 1.508385417                           | -  | 0.857142857    | 0.006483705  | -                               |
| ESTABLE<br>SUSTRATO 2<br>CO = 0.1 | 1.491666667                           | -  | 0.896551724    | 0.008521517  | -                               |
| ESTABLE<br>SUSTRATO 2<br>CO = 0.3 | 1.390339703                           | -  | 0.872222222    | 0.007427056  | -                               |

### **4.3.2 Datos de entrada y ajuste de parámetros del influente**

Para ingresar los datos del influente, el software GPS-X cuenta con una potente herramienta llamada Influent Advisor (Figura 4-7); la cual además de ayudar a caracterizar el influente correctamente permite realizar las modificaciones y ajustes necesarios, hasta lograr una correcta calibración de los valores. Con solo algunos componentes del influente, el software puede calcular los valores restantes y permite identificar cuando se ingresa un dato erróneo o incongruente. Se compone de tres columnas, la primera se denomina User Inputs en la que se enlistan las concentraciones además de las fracciones y coeficientes estequiométricos que pueden ser ingresadas por el modelador; la segunda y tercera columna son las columnas de Variables de estado y Variables compuestas, las cuales se calculan a partir de los datos ingresados en la primera columna. Cuando se modifica un valor de la primera columna, las variables de las dos columnas restantes que dependan de ese valor se actualizarán automáticamente y cuando se ingrese un valor irracional las variables dependientes se mostrarán en color rojo indicando el error. El conjunto de concentraciones, fracciones y coeficientes estequiométricos que el software nos permite ingresar en la columna de User Inputs depende de la combinación de la librería, modelo biológico y modelo del influente seleccionados (Hydromantis Inc., 2015a).

La guía de usuario del software recomienda una sucesión de pasos para la caracterización del influente. En primer lugar, se recomienda ingresar directamente los valores de concentraciones medidas como DQO total, NTK total, amoniaco libre e ionizado (nitrógeno amoniacal total), oxígeno disuelto, nitrato y nitrito, dinitrógeno (nitrógeno molecular) y la alcalinidad. Una vez ingresados los parámetros anteriores se recomienda continuar con la siguiente secuencia en el proceso de ingreso de valores: (i) anotar la proporción SSV/SST (ivt), (ii) ajustar la relación DQO particulada/SSV (icv), (iii) ajustar la fracción soluble inerte del DQO total (frsi) hasta que el valor de SSV en la columna de variables compuestas corresponda al valor real medido y (iv) ajustar la fracción rápidamente biodegradable del QDO total (frss) hasta que el valor de la DQO filtrada corresponda al valor real medido (Mejía, 2017).

| User Inputs                             |  |           |       |
|---|--|-----------|-------|
| <b>Influent Composition</b>             |  |           |       |
| cod                                     | DQO total  | gCOD/m3   | 430.0 |
| tkn                                     | NTK total  | gN/m3     | 40.0  |
| snh                                     | amoníaco libre e ionizado                                  | gN/m3     | 29.0  |
| <b>Dissolved Oxygen</b>                 |  |           |       |
| so                                      | oxígeno disuelto   | gO2/m3    | 0.0   |
| <b>Nitrogen Compounds</b>               |  |           |       |
| sno                                     | nitrato y nítrito  | gN/m3     | 0.0   |
| snn                                     | dinitrógeno (nitrógeno molecular)                          | gN/m3     | 0.0   |
| <b>Alkalinity</b>                       |  |           |       |
| salk                                    | alcalinidad  | mole/m3   | 7.0   |
| <b>Influent Fractions</b>               |  |           |       |
| icv                                     | proporción XCOD / SSV                                      | gCOD/gVSS | 1.8   |
| fboD                                    | Tasa DBO5 / DBOúltima                                      | -         | 0.66  |
| <b>COD Fractions Model Coefficients</b> |  |           |       |
| lvf                                     | proporción SSV / SST                                       | gVSS/gTSS | 0.75  |
| fracoD                                  | fracción soluble de la DQO total                           | -         | 0.25  |
| <b>Organic Fractions</b>                |  |           |       |
| frsi                                    | fracción inerte de la DQO soluble                          | -         | 0.2   |
| frxs                                    | fracción del sustrato en la DQO particulada                | -         | 0.82  |
| frxbh                                   | fracción de la biomasa heterotrófica en la DQO particulada | -         | 0.0   |
| frxba                                   | fracción de biomasa autotrófica en la DQO particulada      | -         | 0.0   |
| frxst                                   | fracción almacenada de la DQO particulada                  | -         | 0.0   |
| <b>Nitrogen Fractions</b>               |  |           |       |
| franh                                   | fracción del amonio en el NTK soluble                      | -         | 1.0   |
| <b>ASM3 Nutrient Fractions</b>          |  |           |       |
| inbm                                    | Contenido de N de la biomasa activa                        | gN/gCOD   | 0.07  |
| inxi                                    | Contenido de N en el material particulado inerte           | gN/gCOD   | 0.02  |
| inox                                    | Contenido de N en el sustrato particulado                  | gN/gCOD   | 0.04  |
| inai                                    | Contenido de N en el material inerte soluble               | gN/gCOD   | 0.01  |
| inss                                    | Contenido de N en el sustrato soluble                      | gN/gCOD   | 0.03  |

| Variables de Estado               |   |         |       |
|-----------------------------------|---|---------|-------|
| <b>Inorganic Suspended Solids</b> |   |         |       |
| xii                               | sólidos suspendidos inorgánicos inertes                       | g/m3    | 59.7  |
| <b>Organic Variables</b>          |   |         |       |
| si                                | material orgánico soluble inerte*                             | gCOD/m3 | 21.5  |
| ss                                | sustrato biodegradable disponible                             | gCOD/m3 | 86.0  |
| xi                                | material orgánico inerte particulado                          | gCOD/m3 | 58.1  |
| xa                                | sustrato lentamente biodegradable                             | gCOD/m3 | 264.5 |
| xbh                               | biomasa heterotrófica activa                                  | gCOD/m3 | 0.0   |
| xba                               | biomasa autotrófica activa                                    | gCOD/m3 | 0.0   |
| xu                                | materia particulada no biodegradable de descomposición cel... | gCOD/m3 | 0.0   |
| xst                               | producto almacenado en las células                            | gCOD/m3 | 0.0   |
| <b>Dissolved Oxygen</b>           |   |         |       |
| so                                | oxígeno disuelto  | gO2/m3  | 0.0   |
| <b>Nitrogen Compounds</b>         |   |         |       |
| snh                               | amoníaco libre e ionizado                                     | gN/m3   | 29.0  |
| snd                               | nitrógeno orgánico biodegradable soluble                      | gN/m3   | 0.0   |
| xnd                               | nitrógeno orgánico biodegradable particulado                  | gN/m3   | 0.0   |
| sno                               | nitrato y nítrito   | gN/m3   | 0.0   |
| snn                               | dinitrógeno (nitrógeno molecular)                             | gN/m3   | 0.0   |
| <b>Alkalinity</b>                 |   |         |       |
| salk                              | alcalinidad   | mole/m3 | 7.0   |

| Variables compuestas                  |   |           |       |
|---------------------------------------|---|-----------|-------|
| <b>Volatile Fraction</b>              |   |           |       |
| lvf                                   | proporción SSV / SST                    | gVSS/gTSS | 0.75  |
| <b>Composite Variables</b>            |   |           |       |
| x                                     | sólidos suspendidos totales             | g/m3      | 238.9 |
| vss                                   | sólidos suspendidos volátiles           | g/m3      | 179.2 |
| xiss                                  | sólidos suspendidos inorgánicos tota... | g/m3      | 59.7  |
| bod                                   | DBO5 carbonosa total                    | gO2/m3    | 231.3 |
| cod                                   | DQO total                               | gCOD/m3   | 430.0 |
| tkn                                   | NTK total                               | gN/m3     | 40.0  |
| <b>Additional Composite Variables</b> |   |           |       |
| sbod                                  | DBO5 carbonosa filtrada                 | gO2/m3    | 56.8  |
| xbod                                  | DBO5 carbonosa particulada              | gO2/m3    | 174.5 |
| sbodu                                 | DBO carbonosa última filtrada           | gO2/m3    | 86.0  |
| xbodu                                 | DBO carbonosa última particulada        | gO2/m3    | 264.5 |
| bodu                                  | DBO carbonosa última total              | gO2/m3    | 350.5 |
| scod                                  | DQO filtrada                            | gCOD/m3   | 107.5 |
| xcod                                  | DQO particulada                         | gCOD/m3   | 322.5 |
| stkn                                  | NTK filtrado                            | gN/m3     | 29.0  |
| xtkn                                  | NTK particulado                         | gN/m3     | 11.0  |
| tn                                    | nitrógeno total                         | gN/m3     | 40.0  |
| <b>Stoichiometric Ratios</b>          |   |           |       |
| ☞                                     | COD / TKN                               | gCOD/gN   | 10.8  |
| ☞                                     | CODbiodeg / TKN                         | gCOD/gN   | 8.76  |
| ☞                                     | NH4 / TKN                               | -         | 0.725 |
| ☞                                     | VSS / TSS                               | gVSS/gTSS | 0.75  |
| ☞                                     | XCOD / VSS                              | gCOD/gVSS | 1.8   |
| ☞                                     | BOD / COD                               | gO2/gCOD  | 0.538 |

Equation for : No Selection      NO SELECTION      Change selection by  clicking on variable

Set values to :       

Figura 4-7. Ventana del Influent advisor, en la cual se ingresan los datos del influente y realizar ajustes de calibración para las variables de estado y variables compuestas.

### **4.3.3 Protocolo de calibración**

Para llevar a cabo la calibración se debe seguir un protocolo establecido, que permita tener una secuencia clara y bien definida de los procedimientos a seguir y ayude a obtener los mejores resultados. De las metodologías existentes para lograrlo: BIOMATH, HSG, STOWA y WERF (Sin *et al.*, 2005; Mejía, 2017); el protocolo de la STOWA (Fundación Holandesa de Investigación Aplicada en Agua) (Figura 4-8) es el protocolo más sencillo, práctico, fácil de seguir e implementar además de tener una amplia aceptación por parte de la comunidad científica especializada (Sin, 2005; Mejía, 2017). Por estas razones se optó por seguir este protocolo para el presente estudio. el protocolo en cuestión fue desarrollado con base en la experiencia de modelación de más de 100 plantas de tratamiento de agua residual (Hulsbeek *et al.*, 2002a; Mejía, 2017). Además, tiene la función de guía para que los modeladores novatos entiendan el significado subyacente de cada paso en la modelación, con la finalidad de lograr un estudio de calidad (Sin, 2005; Mejía, 2017). El primer paso del protocolo consiste en formular los objetivos del estudio, ya que de estos depende el nivel de especificación que requiere el modelo. Para el protocolo se debe distinguir entre tres posibles objetivos: (i) elección del sistema de tratamiento durante el diseño básico de la planta, (ii) desarrollo de estrategias de control para plantas de tratamiento nuevas y existentes y (iii), estudios de optimización para plantas existentes, siendo este último, el objetivo del presente estudio. Una vez que el objetivo del estudio se ha identificado, en la descripción se debe realizar una identificación de los procesos relevantes. No siempre es necesario modelar todas las estructuras de la PTAR, sino solo aquellas que describen procesos dinámicos útiles para considerar en el modelo (Mejía, 2017).

En el siguiente paso, la recolección y verificación de datos, se define la composición y el volumen de los flujos, así como los componentes de los procesos de tratamiento definidos. En cuanto al paso 4 del protocolo, la definición de la estructura del modelo, se debe realizar de forma precisa, ya que es esencial en la calibración. El trabajo consiste en describir los diferentes componentes del proceso de tratamiento, con aspectos como el número de compartimentos y la configuración del reactor. La caracterización de flujos (paso 5), se refiere a cuantificar los flujos del influente, efluente y, en su caso, recirculación de agua y lodos. El paso 6, la calibración, consiste en ajustar los parámetros cinéticos y estequiométricos al funcionamiento real del BRM. Para ello, se puede utilizar la herramienta llamada “optimizer” del GPS-X, la cual realiza una calibración automática a los parámetros cinéticos asignados. Si no se logran resultados adecuados con el “optimizer”, se puede hacer una calibración manual. Esta consiste en hacer unos pocos cambios a parámetros específicos del modelo (e.g., velocidad máxima de crecimiento de los autótrofos, velocidad máxima de hidrólisis, etc.) y asignar valores obtenidos por el optimizer para el resto de los parámetros hasta lograr una concordancia entre los valores medidos en laboratorio y los simulados. La correcta calibración del modelo, llevará a una caracterización correcta de los parámetros cinéticos y estequiométricos que caracterizan el funcionamiento del BRM y con ello la validez de la simulación. Finalmente, la validación consiste en realizar corridas de simulación Con el modelo

calibrado, y comparar esos resultados con otro conjunto de datos medidos en laboratorio, y que no hayan sido usados en el proceso de calibración. Una vez que se ha cumplido satisfactoriamente con el protocolo, se pueden iniciar las corridas de simulación con la seguridad de que los datos obtenidos serán confiables (Mejía, 2017).

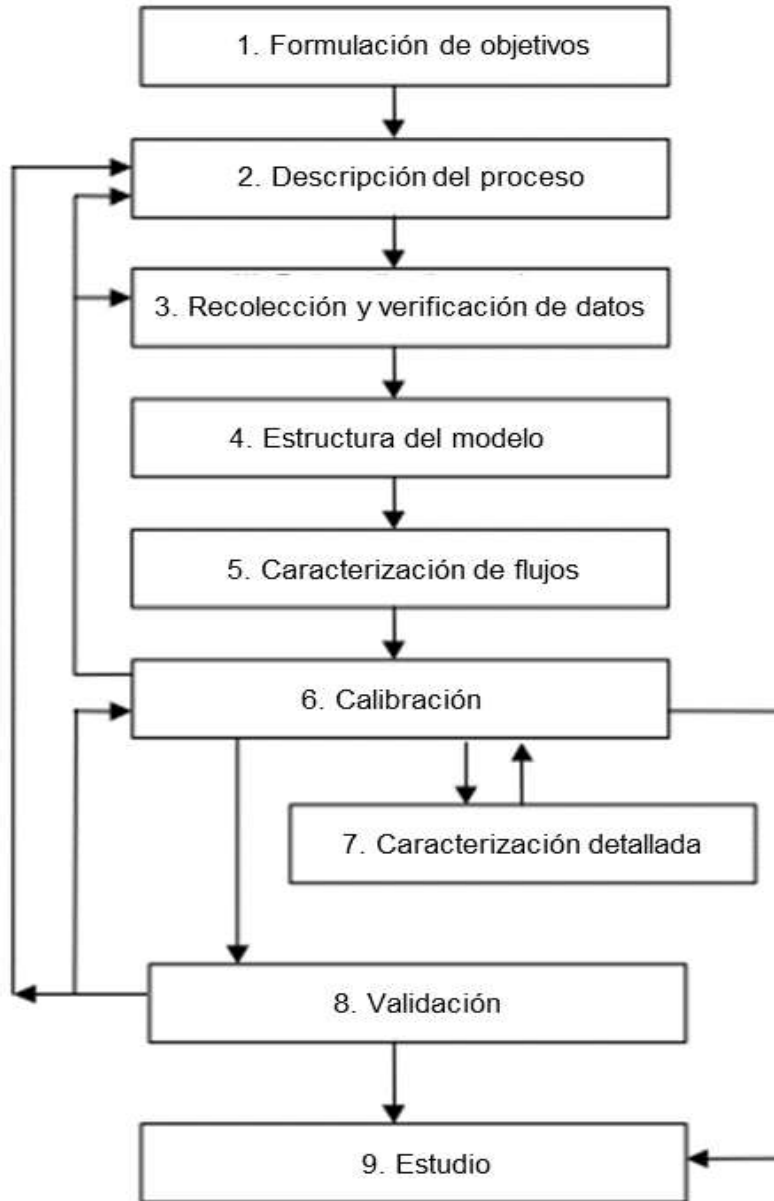


Figura 4-8. Protocolo de modelación de la STOWA (Hulsbeek et al, 2002).



## 5. Resultados y discusión

### 5.1 Ajuste de parámetros del influente

Como paso inicial en cualquier proceso de la simulación, ya sea para la calibración, validación o la simulación de nuevos valores, se deben ingresar los datos de la composición del influente. Para la calibración se decidió usar los valores correspondientes a la primera condición experimental para ambos sustratos, es decir para la carga orgánica correspondiente a 0.1 mgDQO/mgSSV\*d. Una vez logrados valores muy próximos a los experimentales, se ingresaron los datos de la composición del influente para la segunda carga orgánica de 0.3 mgDQO/mgSSV\*d. Es importante remarcar que estas cargas orgánicas son teóricas, por lo que en la práctica pueden variar, ya que dependen de varios factores como la concentración de sustrato (DQO), concentración de la biomasa (SSV) y esta a su vez del tiempo de retención celular (TRC). Los datos de la composición disponibles para ingresarse en el influent advisor fueron las concentraciones de DQO<sub>total</sub>, amoníaco libre y ionizado y oxígeno disuelto; además de las proporciones DQO<sub>particulada</sub>/sólidos suspendidos volátiles, sólidos suspendidos volátiles/sólidos suspendidos totales y la fracción soluble de la DQO<sub>total</sub>. En la tabla 5-1 se muestran los valores de la composición ingresados para el sustrato diseñado con ácido acético y carga orgánica de 0.1 mgDQO/mgSSV\*d. Como se mencionó previamente, estos se ingresan en la primera columna del Influent Advisor conocida como User Inputs.

A partir de estos valores el modelo calcula las fracciones y coeficientes necesarios para calcular las variables de estado y las variables compuestas, las cuales se pueden comparar con las características medidas experimentalmente en el influente.

Tabla 5-1. Valores ingresados para la caracterización del influente de la primera corrida de calibración. Los valores en azul fueron los ingresados. La nomenclatura de las variables es la nomenclatura usada por el software GPS-X.

| <b>Composición del Influyente</b>                           |  |                                 |                |
|---|--|---------------------------------|----------------|
| cod   | DQO total  | gCOD/m <sup>3</sup>             | <b>1888.33</b> |
| tkn   | NTK total  | gN/m <sup>3</sup>               | <b>119.33</b>  |
| snh   | amoníaco libre e ionizado                                  | gN/m <sup>3</sup>               | <b>119.33</b>  |
| <b>Oxígeno Disuelto</b>                                     |  |                                 |                |
| so  | oxigeno disuelto   | gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> | 0              |
| <b>Compuestos Nitrogenados</b>                              |  |                                 |                |
| sno   | nitrato y nitrito  | gN/m <sup>3</sup>               | 0              |
| snn   | dinitrógeno (nitrógeno molecular)                          | gN/m <sup>3</sup>               | 0              |
| <b>Alcalinidad</b>  |  |                                 |                |
| salk  | alcalinidad  | mole/m <sup>3</sup>             | <b>240</b>     |
| <b>Fracciones del Infuente</b>                              |  |                                 |                |
| icv   | proporción XCOD / SSV                                      | gCOD/gVSS                       | 1.8            |
| fbod  | Tasa DBO <sub>5</sub> / DBO <sub>última</sub>              | -                               | 0.66           |
| <b>Coefficientes de las Fracciones de la DQO del Modelo</b> |  |                                 |                |
| ivt   | proporción SSV / SST                                       | gVSS/gTSS                       | <b>0.8</b>     |
| frscod  | fracción soluble de la DQO total                           | -                               | <b>1</b>       |
| <b>Fracciones Orgánicas</b>                                 |  |                                 |                |
| frsi  | fracción inerte de la DQO soluble                          | -                               | <b>0</b>       |
| frxs  | fracción del sustrato en la DQO particulada                | -                               | <b>0</b>       |
| frxbh   | fracción de la biomasa heterotrófica en la DQO particulada | -                               | 0              |
| frxba   | fracción de biomasa autotrófica en la DQO particulada      | -                               | 0              |
| frxsto  | fracción almacenada de la DQO particulada                  | -                               | 0              |
| <b>Fracciones del Nitrógeno</b>                             |  |                                 |                |
| frsnh   | fracción del amonio en el NKT soluble                      | -                               | 1              |
| <b>Fracciones de los Nutrientes del ASM3</b>                |  |                                 |                |
| inbm  | Contenido de N de la biomasa activa                        | gN/gCOD                         | 0.07           |
| inxi  | Contenido de N en el material particulado inerte           | gN/gCOD                         | 0.02           |
| inxs  | Contenido de N en el sustrato particulado                  | gN/gCOD                         | 0.04           |
| insi  | Contenido de N en el material inerte soluble               | gN/gCOD                         | 0.01           |
| inss  | Contenido de N en el sustrato soluble                      | gN/gCOD                         | 0.03           |

## 5.2 Selección de parámetros cinéticos

Un paso fundamental para poder realizar el análisis de sensibilidad es la selección de los parámetros cinéticos que se sabe influyen de manera importante en los procesos biológicos de interés para este estudio, en las características del agua residual a estudiar y en la variable de interés. Para esta selección se decidió utilizar tres criterios: los parámetros cinéticos incluidos en el modelo ASM3, los parámetros cinéticos de importancia para el proceso biológico y los parámetros cinéticos que usualmente se ajustan o modifican de acuerdo a la literatura.

(Hauduc *et al.*, 2011), hicieron un inventario sobre las experiencias en la aplicación de los modelos ASM (ASM1, ASM2, ASM2d, ASM3), y mostraron que existen 9 parámetros de 31, que suelen modificarse durante la calibración para el modelo ASM1. De los 9 que más se modifican, 6 son por factor de temperatura (incluyendo el factor de corrección de Arrhenius  $\Theta$  para  $\mu_H$  y  $b_H$ ) (Espinosa-Rodríguez, 2012).

Basándose en lo indicado previamente, se seleccionó un conjunto de 20 parámetros cinéticos, de los cuales 10 corresponden a la biomasa heterótrofa, 5 a la biomasa autótrofa, 2 a las tasas de hidrólisis y 3 a los rendimientos celulares. Para identificar estos parámetros existe la nomenclatura designada por el Task Group (Henze, 2000), la cual podría decirse que es la nomenclatura oficial, pero además existe la nomenclatura usada por el sistema del software GPS-X (Hydromantis Inc., 2015a), el cual a su vez utiliza dos tipos de nombres: el nombre descriptivo y el nombre críptico. Para facilitar el identificar algún parámetro ya sea en el software o dentro de este documento, en el anexo 3 se enlistan los nombres de cada parámetro que corresponden tanto a la nomenclatura oficial del modelo ASM3 como a la nomenclatura usada en el software GPS-X. Se muestran en la siguiente lista los parámetros cinéticos elegidos, los cuales cumplieron con los tres criterios de selección indicados previamente:

- Parámetros de la biomasa heterótrofa:
  - $\mu_H$  – Tasa máxima de crecimiento heterótrofa.
  - $k_{STO}$  – Tasa de almacenamiento.
  - $K_{O_2}$  – Coeficiente de media saturación del oxígeno.
  - $K_S$  – Coeficiente de media saturación del sustrato biodegradable disponible.
  - $K_{STO}$  – Coeficiente de media saturación del producto almacenado.
  - $K_{NH_4}$  – Coeficiente de media saturación del amoníaco.
  - $K_{NOX}$  – Coeficiente de media saturación del nitrato.
  - $K_{ALK}$  – Coeficiente de media saturación de la alcalinidad.
  - $b_{H,O_2}$  – Tasa de respiración endógena aerobia.
  - $b_{STO,O_2}$  – Tasa de respiración aerobia del producto almacenado.
- Parámetros de la biomasa autótrofa:
  - $\mu_A$  – Tasa máxima de crecimiento autótrofa.
  - $K_{A,O_2}$  – Coeficiente de media saturación del oxígeno.

- $K_{A,NH_4}$  – Coeficiente de media saturación del amoníaco.
- $K_{A,ALK}$  – Coeficiente de media saturación de la alcalinidad.
- $b_{A,O_2}$  – Tasa de respiración endógena aerobia.
- Parámetros para las tasas de hidrólisis:
  - $k_H$  – Constante de tasa de hidrólisis.
  - $K_X$  – Constante de saturación de hidrólisis.
- Parámetros del rendimiento de la biomasa:
  - $Y_{STO,O_2}$  – Rendimiento aerobio para el almacenamiento del sustrato soluble.
  - $Y_{H,O_2}$  – Rendimiento aerobio para el crecimiento con el producto almacenado.
  - $Y_A$  – Rendimiento autótrofo.

Para cada uno de estos parámetros se definió un rango de valores sobre los cuales se estudió el efecto producido en la variable de interés de este estudio. Partiendo del valor que el modelo y el software manejan por default, se acotó cada uno de estos rangos de acuerdo a los valores más utilizados, para lo cual se realizó una intensa revisión de valores cinéticos en la literatura especializada. Sin embargo, a pesar de que se utilizaron valores típicos en la literatura, algunos parámetros requirieron ser ajustados nuevamente ya que el rango propuesto no era aceptado como válido por el software. Finalmente, y con todo lo anterior realizado, se concentró la información en las tablas 5-2 y 5-3, las cuales sirvieron como guía para realizar el proceso de calibración. En dichas tablas se pueden observar los valores por default que el modelo utiliza, los rangos propuestos para este estudio y los valores típicos de la literatura (Çokgör, 1998; Henze, 2000; Hulsbeek *et al.*, 2002b; Petersen *et al.*, 2002; Díaz, 2003; Boursier *et al.*, 2004; Wyffels *et al.*, 2004; Plattes *et al.*, 2007; Mannina and Viviani, 2009; Hauduc *et al.*, 2009; Di Trapani *et al.*, 2010; Belandria *et al.*, 2012; Espinosa-Rodríguez, 2012; Rogel Dorantes, 2013; Cox and Cox, 2013; Leyva-Díaz *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2016).

Para manejar tal cantidad de parámetros fue necesario incluir controladores automáticos para cada uno de ellos, los cuales se encargaron de variar los parámetros deseados y mantener fijos los demás, pudiendo así observar su efecto sobre la variable de interés. Estos controladores se agruparon al igual que los parámetros cinéticos en cuatro grupos: parámetros heterótrofos, autótrofos, de hidrólisis y de rendimiento celular. En la figura 5-3 se muestran los cuatro conjuntos de controladores.

Tabla 5-2. Lista de los parámetros cinéticos de la biomasa heterótrofa activa, seleccionados para el análisis de sensibilidad y calibración del modelo. En esta se muestran los valores por default del modelo, los valores propuestos para este estudio y los valores típicos usados en la literatura. (Referencias: 1) Belandria, 2012.; 2) Boursier et al., 2004.; 3) Chen et al., 2016; 4) Cokgör et al., 1998.; 5) Cox, 2004.; 6) Di Trapani et al., 2010.; 7) Díaz, 2003.; 8) Espinosa-Rodríguez et al., 2012.; 9) Hauduc, 2009.; 10) Henze et al., 2000.; 11) Hulsbeek et al., 2002.; 12) Leyva et al., 2014.; 13) Mannina & Viviani, 2009.; 14) Petersen et al., 2002.; 15) Plattes et al., 2007.; 16) Rogel, 2013.; 17) Wyffels et al., 2004).

| Parámetro  | Nombre ASM3   | Valores default del modelo | Presente estudio     | Rangos de la literatura | Referencia                          |
|--|---------------|----------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| <b>BIOMASA HETERÓTROFA ACTIVA</b>                                |               |                            |                      |                         |                                     |
| Tasa de crecimiento máxima de la biomasa heterótrofa             | $\mu_H$       | 2                          | <b>0.05 - 0.5</b>    | 0.33 - 13.2             | 4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17 |
| Tasa de almacenaje   | $k_{STO}$     | 5                          | <b>0.05 - 0.5</b>    | ----                    | ----                                |
| Coef. De media saturación del oxígeno                            | $K_{O_2}$     | 0.2                        | <b>0.01 - 0.5</b>    | 0.01 - 0.5              | 1,7,10,11,13,14,17                  |
| Coef. De media saturación del nitrato (mgN/L)                    | $K_{NOX}$     | 0.5                        | <b>0.1 - 1</b>       | 0.1 - 1                 | 1,7,10,11,13,14,17                  |
| Coef. De media saturación del substrato biodegradable disponible | $K_S$         | 2                          | <b>1 - 10</b>        | 1.35 - 180              | 6,7,10,11,12,13,14,15,17            |
| Coef. De media saturación del producto almacenado                | $K_{STO}$     | 1                          | <b>0.5 - 5</b>       | ----                    | ----                                |
| Coef. De media saturación del amoníaco (como nutriente)          | $K_{NH_4}$    | 0.01                       | <b>0.005 - 0.014</b> | 1.7 - 1.7               | 3,7,10,11,13,14                     |
| Coef. De media saturación de la alcalinidad para heterótrofos    | $K_{ALK}$     | 5                          | <b>3 - 12</b>        | ----                    | ----                                |
| Tasa de respiración endógena aerobia de la biomasa heterótrofa   | $b_{H,O_2}$   | 0.2                        | <b>0.05 - 0.5</b>    | 0.03043 - 2.32          | 4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17 |
| Tasa de respiración aerobia del producto almacenado              | $b_{STO,O_2}$ | 0.2                        | <b>0.05 - 0.5</b>    | ----                    | ----                                |

Tabla 5-3. Lista de los parámetros cinéticos de la biomasa autótrofa activa, de la hidrólisis y rendimiento de la biomasa, seleccionados para el análisis de sensibilidad y calibración del modelo. En esta se muestran los valores por default del modelo, los valores propuestos para este estudio y los valores típicos usados en la literatura. (Referencias: 1) Belandria, 2012.; 2) Boursier et al., 2004.; 3) Chen et al., 2016; 4) Cokgör et al., 1998.; 5) Cox, 2004.; 6) Di Trapani et al., 2010.; 7) Díaz, 2003.; 8) Espinosa-Rodríguez et al., 2012.; 9) Hauduc, 2009.; 10) Henze et al., 2000.; 11) Hulsbeek et al., 2002.; 12) Leyva et al., 2014.; 13) Mannina & Viviani, 2009.; 14) Petersen et al., 2002.; 15) Plattes et al., 2007.; 16) Rogel, 2013.; 17) Wyffels et al., 2004).

| <b>BIOMASA AUTÓTROFA ACTIVA</b>                                     |              |      |                   |                |                                |
|---|--------------|------|-------------------|----------------|--------------------------------|
| Tasa de crecimiento máxima de la biomasa autótrofa                  | $\mu_A$      | 1    | <b>0.05 - 0.5</b> | 0.31 - 6.5263  | 7,10,11,12,13,14,15,17         |
| Coef. De saturación (como sustrato) del amoníaco                    | $K_{A,NH4}$  | 1    | <b>0.25 - 1.7</b> | 0.25 - 1.7     | 1,3,7,10,11,12,13,14,15,17     |
| Coef. De media saturación del oxígeno                               | $K_{A,O2}$   | 0.5  | <b>0.235 - 2</b>  | 0.235 - 2      | 1,7,10,11,14,17                |
| Coef. De media saturación de la alcalinidad para autótrofos         | $K_{A,ALK}$  | 25   | <b>22.5 - 27</b>  | ----           | ----                           |
| Tasa de respiración endógena y aeróbica de la biomasa autótrofa     | $b_{A,O2}$   | 0.15 | <b>0.05 - 0.5</b> | 0.02 - 0.19    | 7,10,11,12,14,17               |
| <b>HIDRÓLISIS</b>   |              |      |                   |                |                                |
| Constante de tasa de hidrólisis                                     | $k_H$        | 3    | <b>0.05 - 0.5</b> | 1.0 - 5.00     | 2,4,7,10,11,14,17              |
| Constante de saturación de hidrólisis                               | $K_X$        | 1    | <b>0.01 - 0.2</b> | 0.01 - 0.2     | 4,7,10,11,14,17                |
| <b>RENDIMIENTO DE LA BIOMASA</b>                                    |              |      |                   |                |                                |
| Rendimiento aeróbico para el crecimiento con el producto almacenado | $Y_{H,O2}$   | 0.63 | <b>0.3 - 1</b>    | 0.3246 - 0.98  | 1,2,4,6,7,10,11,12,13,14,15,17 |
| Rendimiento aeróbico para el almacenaje del sustrato soluble        | $Y_{STO,O2}$ | 0.85 | <b>0.6 - 1.05</b> | ----           | ----                           |
| Rendimiento autótrofo   | $Y_A$        | 0.24 | <b>0.04 - 1.1</b> | 0.041 - 1.0845 | 7,10,11,12,13,14,15,17         |

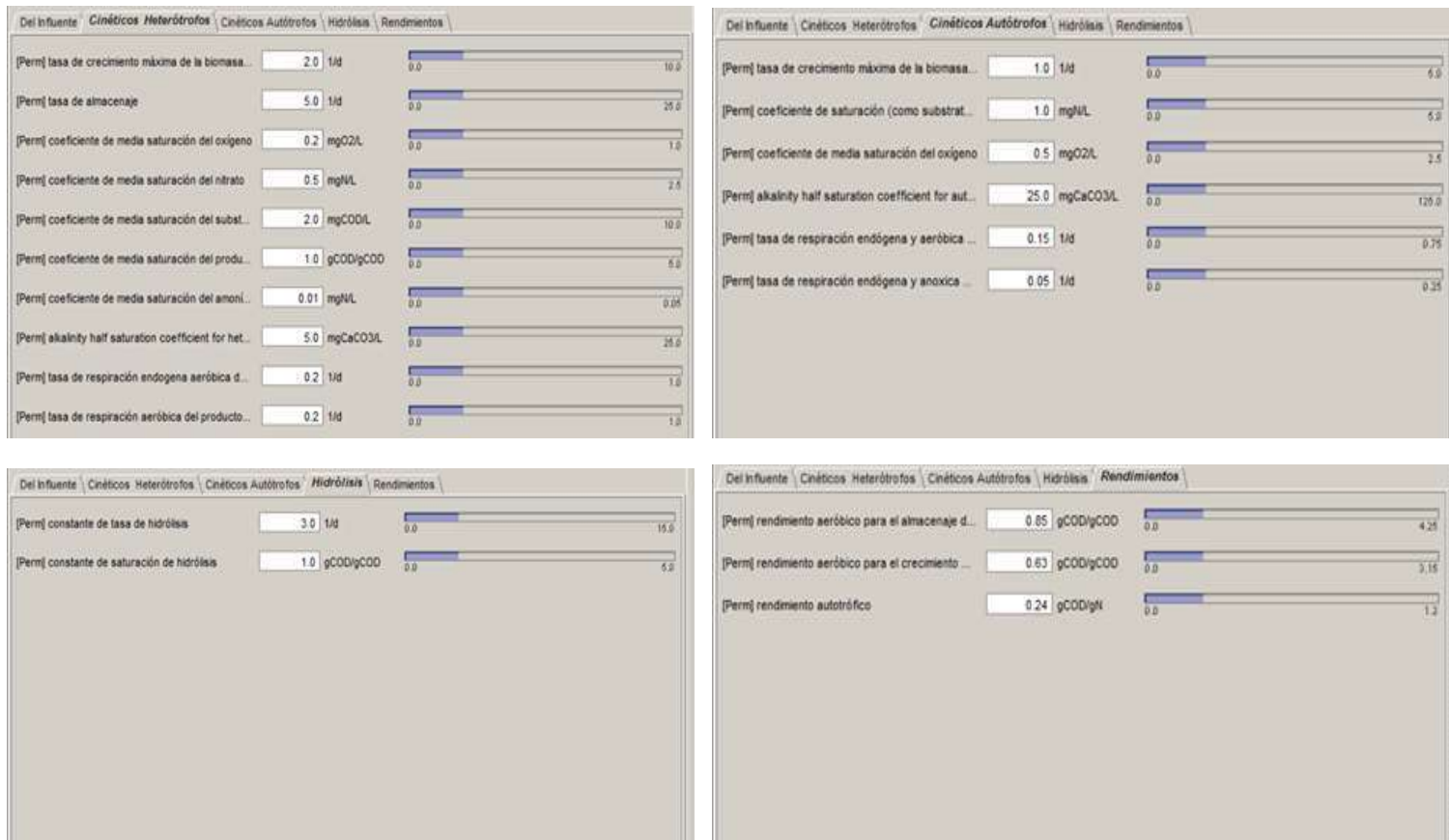


Figura 5-1. Controladores de los parámetros cinéticos, divididos en cuatro conjuntos: parámetros heterótrofos, parámetros autótrofos, parámetros de hidrólisis y parámetros de rendimiento celular.

### **5.3 Análisis de sensibilidad**

Una vez seleccionados los parámetros cinéticos y definidos sus rangos, se realizaron las primeras corridas de simulación para iniciar el análisis de sensibilidad. Como se mencionó anteriormente, originalmente se pretendía aplicar la metodología propuesta por (Mejía, 2017) denominada tabla semáforo; en la cual se elaboran las gráficas de comportamiento de cada uno de los parámetros y sobre estas se realiza un cálculo de regresión lineal para obtener una línea de tendencia y una ecuación que represente el comportamiento de la gráfica, al derivar dicha ecuación arrojaría la tasa de cambio del parámetro cinético en cuestión y de esta manera se podría identificar que parámetros tendrían el mayor efecto sobre  $X_{STO}$ . Para que esta metodología pudiera aplicarse sería necesario que el comportamiento de los parámetros fuera constante en forma ascendente o descendente, lo cual no ocurrió. Al observar el comportamiento de los parámetros después de la simulación, se hizo evidente que el comportamiento de muchos parámetros fue muy heterogéneo, es decir no se observó una tendencia constante al alza o a la baja. Sin embargo, se avanzó en la aplicación de esta metodología, generando a partir de las gráficas del comportamiento una línea de tendencia y una ecuación de regresión lineal, para poder conocer el valor de correlación  $R^2$ ; el cual debe ser mayor o igual a 0.75 para que exista una correlación aceptable. Los valores de  $R^2$  obtenidos para la mayoría de los parámetros estuvieron entre 0.1 y 0.65, con un único valor que estuvo por arriba de 0.90. Por lo que se consideró que los parámetros no lograron una correlación aceptable y la metodología fue desechada. En el anexo 1 se muestra el avance que se logró mediante esta metodología. En este se muestra una tabla con las ecuaciones de regresión obtenidas, el valor de correlación  $R^2$  que existe entre la ecuación y la gráfica de los resultados de simulación y la derivada de la ecuación o tasa de cambio de los parámetros cinéticos elegidos para el análisis de sensibilidad.

Después de esto se optó por una metodología más sencilla, la cual consistió en variar el valor de un parámetro a la vez dentro del rango especificado, mientras que los demás parámetros conservaron el valor que el modelo les asigna por default. Esta metodología fue elegida por su simpleza, fácil ejecución y ya que permite observar directamente el efecto de cada parámetro sobre la variable de respuesta; pudiéndose identificar los parámetros cinéticos que tienen un efecto directo sobre el proceso y sobre  $X_{STO}$ . Una vez que se realizaron las corridas de simulación variando un solo parámetro por vez, se estableció que, del total de los 20 parámetros cinéticos estudiados, únicamente seis producían un efecto sobre  $X_{STO}$ . Estos fueron: la tasa máxima de crecimiento heterótrofa ( $\mu_H$ ), la tasa de almacenaje de sustrato ( $k_{STO}$ ), el coeficiente de media saturación del sustrato almacenado ( $K_{STO}$ ), la tasa de respiración aerobia del producto almacenado ( $b_{STO,O_2}$ ), el rendimiento aerobio para el almacenamiento de sustrato soluble ( $Y_{STO,O_2}$ ) y el rendimiento aerobio para el crecimiento con el producto almacenado ( $Y_{H,O_2}$ ). Con los resultados obtenidos se trazaron las gráficas que permitieron observar su comportamiento, mostrándose estas en las figuras 5-2 a 5-7.



Al principio del estudio se tenía planeado considerar más de una variable para el proceso de calibración, pero al profundizar en el proceso se hizo evidente la dificultad de calibrar una sola variable. Por lo que el incluir más variables solo entorpecería y retrasaría el proceso de calibración. Por su parte al estudiar más a fondo el funcionamiento de un BRM y de sus procesos biológicos quedó claro que el proceso de producción de PHA es tan específico que con solo una variable sería suficiente para representar adecuadamente el proceso y proceder a su calibración, la variable elegida para calibrar fue  $X_{STO}$ ; definida en el modelo como el producto almacenado dentro de las células. Las variables que en un principio se tomaron en cuenta para incluirlas en la calibración fueron los parámetros especificados en las normas de calidad de agua:  $DBO_5$ , SST, nitrógeno total y fósforo total; que, al ser parámetros de calidad del agua, en teoría deben ajustarse para cumplir con los valores especificados en la norma NOM-001- SEMARNAT-1996. Una gran cantidad de estudios y aplicación del sistema BRM indican que es tan eficiente que se podrían cumplir con las exigencias de calidad de agua más rigurosas (Henze, 2017), por lo que cumplir con los valores especificados por la NOM-001 no sería problema. Se observó, además, como se explica más adelante, que calibrando únicamente para  $X_{STO}$  los demás parámetros de calidad del agua arrojaron valores dentro de los límites indicados en la norma.

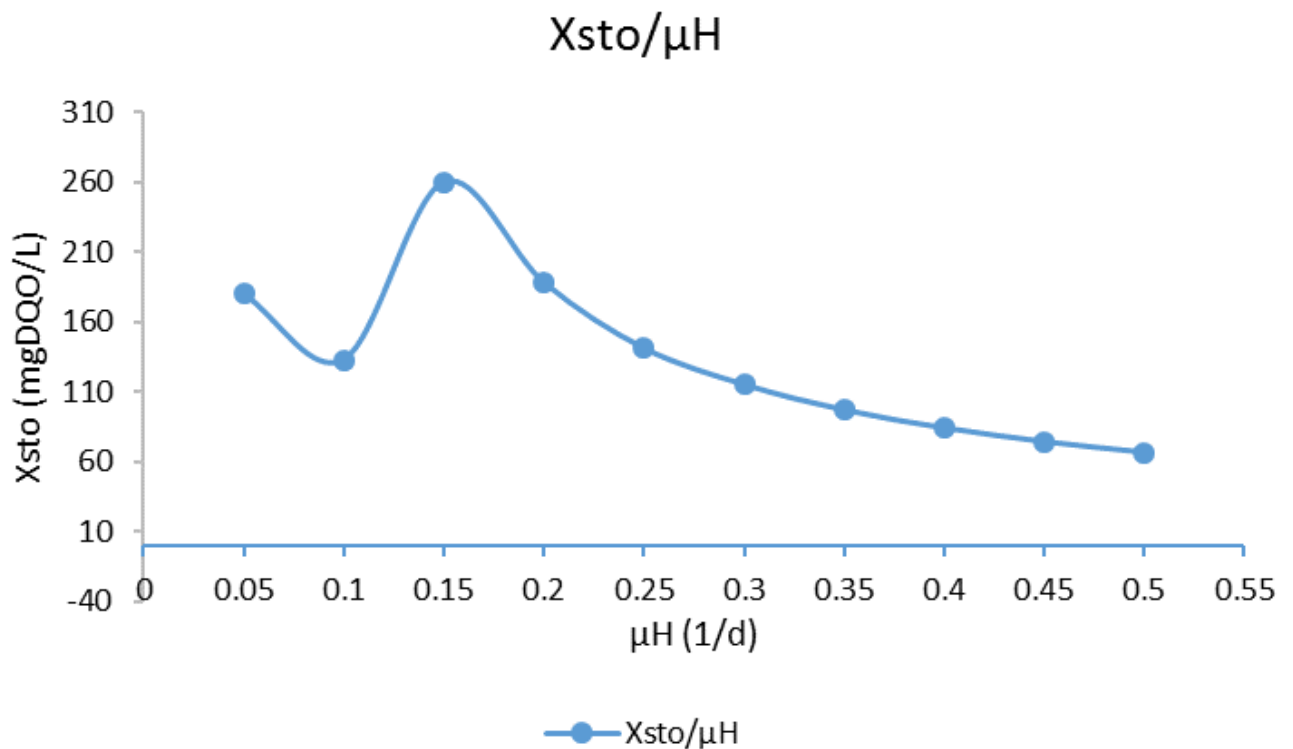


Figura 5-2. Gráfica del comportamiento de  $X_{STO}$  al variar el valor de  $\mu_H$ . Las unidades para  $X_{STO}$  dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable.

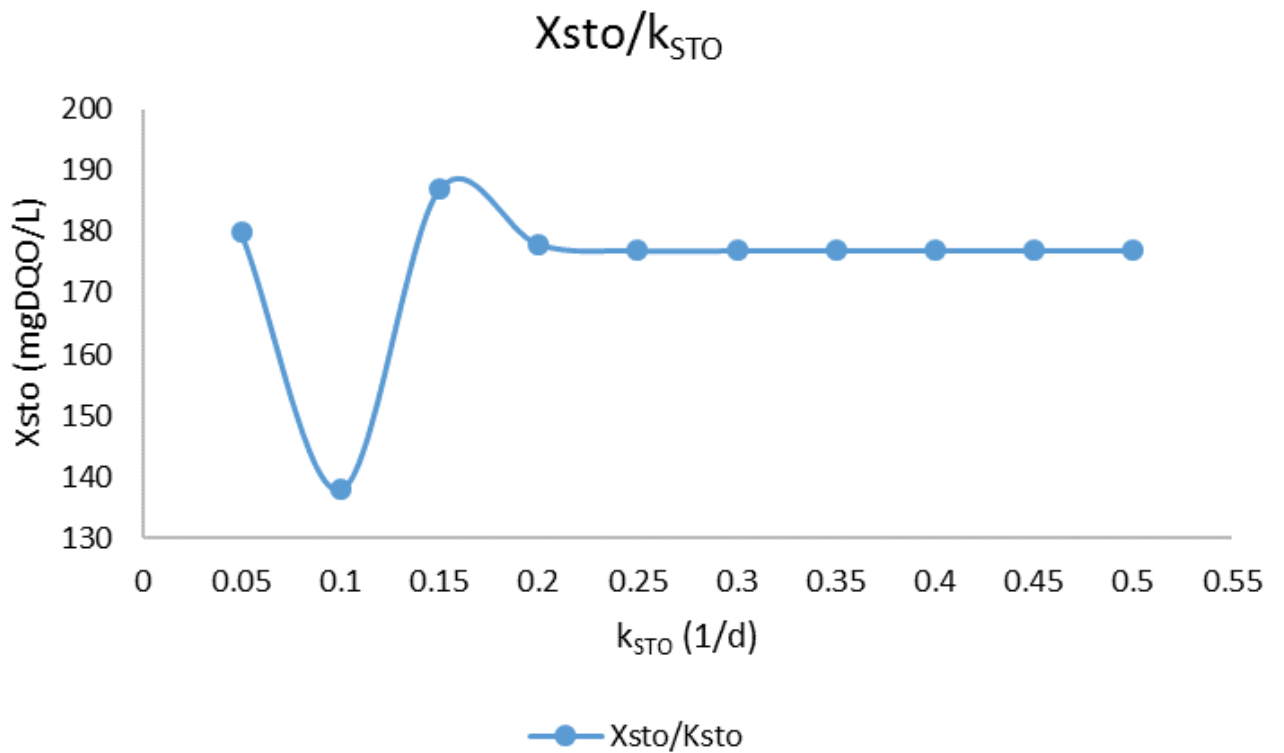


Figura 5-3. Gráfica del comportamiento de  $X_{STO}$  al variar el valor de  $k_{STO}$ . Las unidades para  $X_{STO}$  dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable.

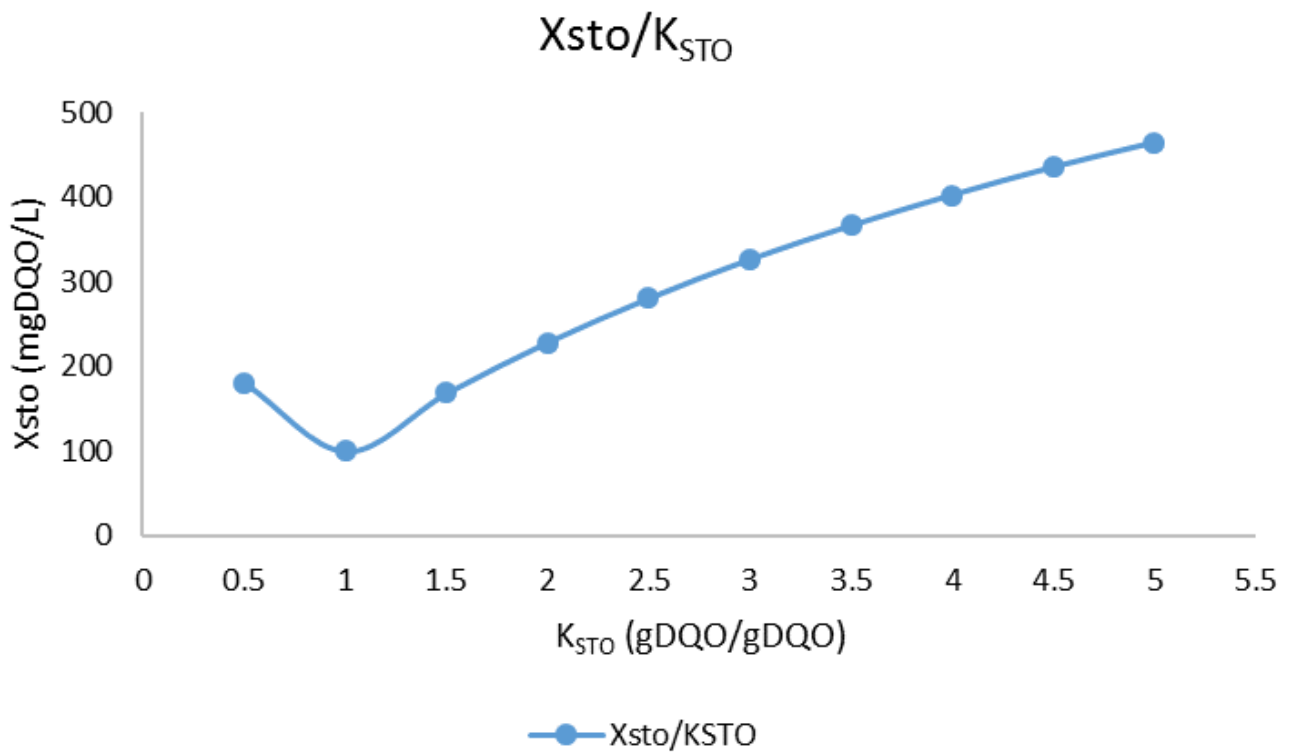


Figura 5-4. Gráfica que muestra el comportamiento de  $X_{STO}$  al variar  $K_{STO}$ . Las unidades para  $X_{STO}$  dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable.

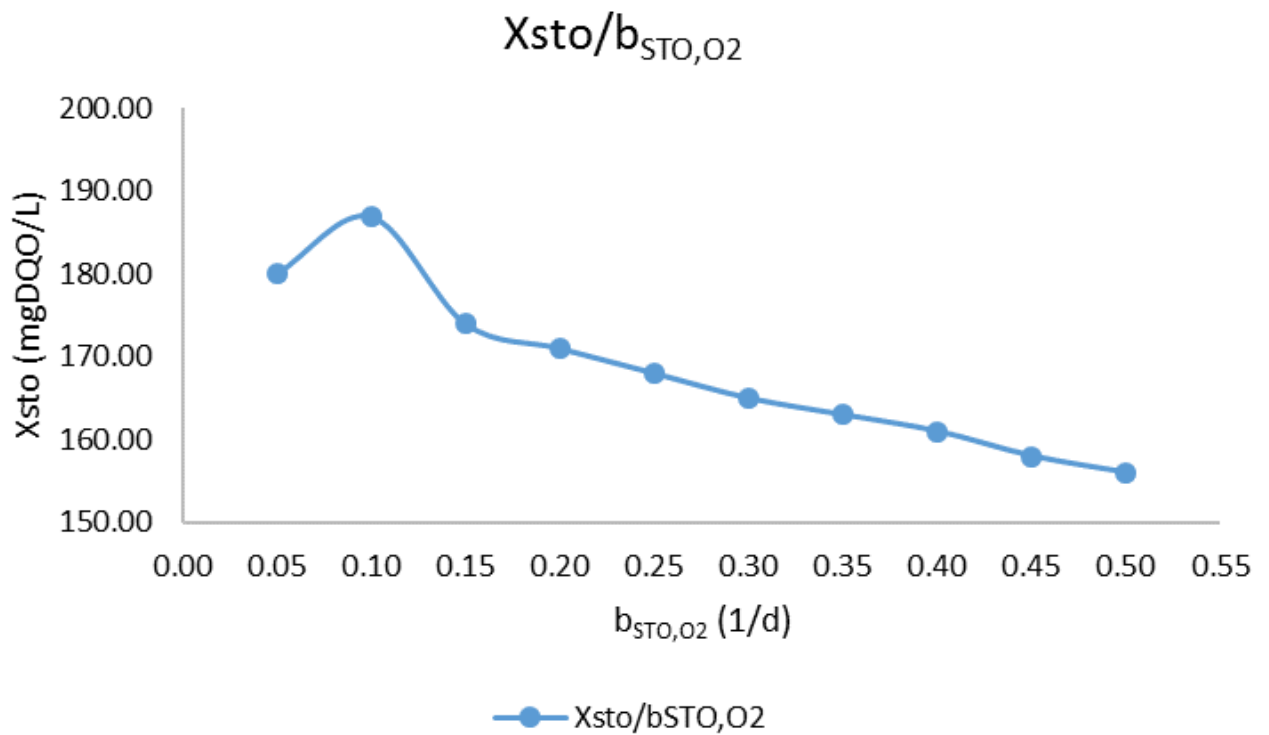


Figura 5-5. Gráfica del comportamiento de  $X_{STO}$  al variar el valor de  $b_{STO,O2}$ . Las unidades para  $X_{STO}$  dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable.

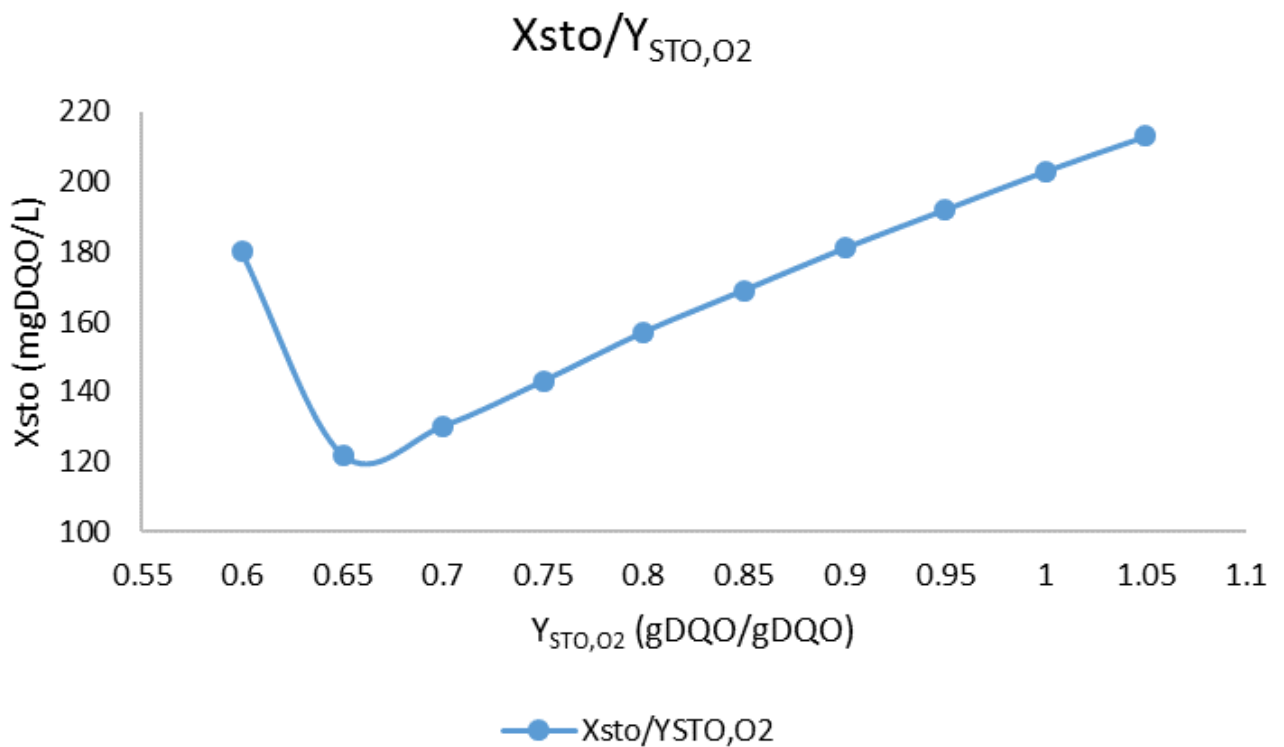


Figura 5-6. Gráfica del comportamiento de  $X_{STO}$  al variar el valor de  $Y_{STO,O2}$ . Las unidades para  $X_{STO}$  dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable.

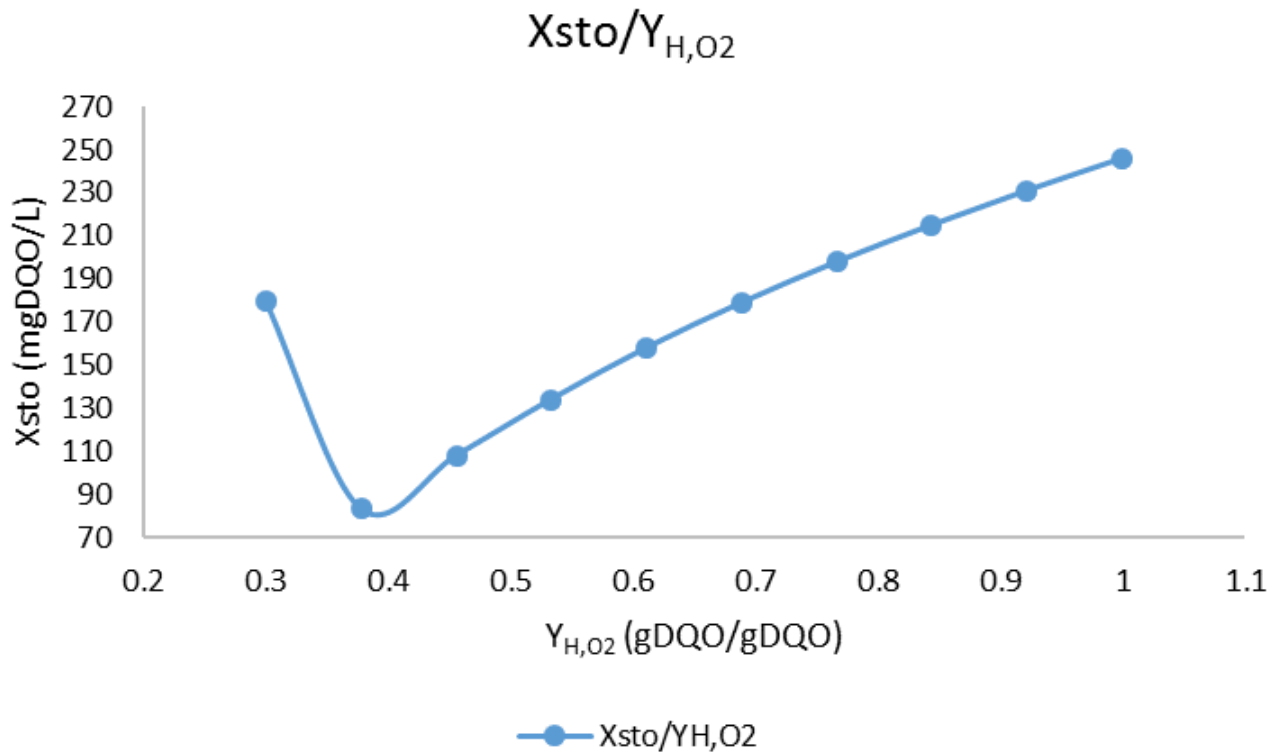


Figura 5-7. Gráfica del comportamiento de  $X_{STO}$  al variar el valor de  $Y_{H,O2}$ . Las unidades para  $X_{STO}$  dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable.

Las figuras 5-2 y 5-3 correspondientes a la variación de la tasa máxima de crecimiento heterótrofo y la tasa de almacenaje de sustrato, indican que tienen un efecto en el comportamiento de  $X_{STO}$  muy parecidos en los primeros 4 valores del rango, comenzando a tener una diferencia a partir del valor de 0.2 1/d. Se puede observar que después de este valor  $\mu_H$  provoca una disminución constante en el valor de  $X_{STO}$ , mientras que  $k_{STO}$  ya no produce variaciones sobre el valor de  $X_{STO}$ . Esto puede explicarse debido a que tanto  $\mu_H$  como  $k_{STO}$  son tasas que reflejan una relación inversa de primer orden con el TRC, es decir que, al aumentar su valor, el valor del TRC disminuye, resultando en un menor tiempo para el almacenaje de productos dentro de la célula. Por su parte  $K_{STO}$ ,  $Y_{STO,O2}$  y  $Y_{H,O2}$ ; exhibieron comportamientos muy similares, al aumentar el valor de dichos parámetros el valor de  $X_{STO}$  también aumentó. Esto es de cierta manera lógico, ya que, al ser rendimientos o constantes de saturación, estos indican que, a mayor valor de sus respectivos rendimientos o concentración de saturación, mayor será el valor del producto almacenado en las células. Finalmente, la gráfica para  $b_{STO,O2}$  exhibió un comportamiento constante a la baja para  $X_{STO}$  al aumentar el valor de dicho parámetro, esto resulta lógico ya que al aumentar la tasa de respiración del producto almacenado este es consumido más rápidamente y por lo tanto disminuye la cantidad almacenada. También es interesante observar que fue el único parámetro que no tuvo un comportamiento parecido a algún otro parámetro. Un fenómeno peculiar e interesante se

observó en los 20 parámetros estudiados, en los que el segundo valor de los rangos simulados siempre mostró un punto alejado de los valores de la tendencia general de la gráfica.

Una vez identificados los parámetros que tienen un efecto sobre  $X_{STO}$ , se inició la calibración del modelo y la búsqueda de la combinación de parámetros que arrojaran los resultados más próximos a los valores experimentales.

## **5.4 Calibración y validación del modelo**

Una vez conocidos los parámetros que afectan a la variable  $X_{STO}$ , así como cuales tienen un mayor efecto sobre las variaciones de la misma; se inició a la calibración manual del modelo. Las variaciones de los parámetros se hicieron individualmente en un inicio, pero después de un extenso proceso de prueba y error, se decidió evaluarlos en conjunto variando sus valores por grupo. Para ello se varió el valor de los 6 parámetros en el mismo orden, comenzando por el primer valor de cada rango, seguido del segundo valor y así hasta llegar al décimo valor de cada rango. Se eligió para calibrar la primera condición de carga orgánica tanto para el ácido acético como para la glucosa, es decir la carga orgánica de 0.1 mgDQO/mgSSV\*d.

En la tabla 5-4 se pueden observar los valores correspondientes a los parámetros cinéticos de la biomasa heterótrofa que se fueron variando, en este caso para el sustrato de ácido acético. En el anexo no. 2 se incluyen las tablas completas correspondientes a los parámetros cinéticos de la biomasa autótrofa, de las tasas de hidrólisis y del rendimiento de la biomasa que fueron evaluados. Se resalta en rojo la colección de valores cinéticos que arrojaron el valor más próximo al experimental para la producción de PHA. Aunque se observa que los demás conjuntos de valores cinéticos producen un aumento en el valor de  $X_{STO}$ , el propósito más importante es el encontrar el valor más próximo a los resultados experimentales y no el que produce un mayor aumento en el valor de  $X_{STO}$ .

Se observa que el valor simulado más cercano al experimental, para el ácido. acético con carga orgánica de 0.1 mgDQO/SSV\*d, es de 135 mgDQO/L que para los 125.5 mgDQO/L, representa una diferencia de 7.57% con respecto al valor experimental. En la tabla 5-5 se muestran los resultados de la calibración para ambos sustratos, siendo la diferencia con sus respectivos valores experimentales de menos de 10%, por lo que puede considerarse que tienen un ajuste aceptable.

Tabla 5-4. Variación de los valores cinéticos para la biomasa heterótrofa y los respectivos valores obtenidos para  $X_{STO}$ . En este caso correspondientes a la primera carga orgánica (0.1mgDQO/mgSSV\*d) para el ácido acético. Las unidades para  $X_{STO}$  dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable.

| $X_{STO}$<br>mgDQO/L | $\mu_H$<br>1/d | $k_{STO}$<br>1/d | $K_{O_2}$<br>mgO <sub>2</sub> /L | $K_S$<br>mgDQO/L | $K_{STO}$<br>gDQO/gDQO | $K_{NH_4}$<br>mgN/L | $K_{NOX}$<br>mgN/L | $K_{ALK}$<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L | $b_{H,O_2}$<br>1/d | $b_{STO,O_2}$<br>1/d |
|----------------------|----------------|------------------|----------------------------------|------------------|------------------------|---------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|----------------------|
| 197.00               | 0.05           | 0.05             | 0.01                             | 1.00             | 0.50                   | 0.01                | 0.10               | 3.00                                | 0.05               | 0.05                 |
| 61.50                | 0.10           | 0.10             | 0.06                             | 2.00             | 1.00                   | 0.01                | 0.20               | 4.00                                | 0.10               | 0.10                 |
| 135.00               | 0.15           | 0.15             | 0.12                             | 3.00             | 1.50                   | 0.01                | 0.30               | 5.00                                | 0.15               | 0.15                 |
| 161.00               | 0.20           | 0.20             | 0.17                             | 4.00             | 2.00                   | 0.01                | 0.40               | 6.00                                | 0.20               | 0.20                 |
| 194.00               | 0.25           | 0.25             | 0.23                             | 5.00             | 2.50                   | 0.01                | 0.50               | 7.00                                | 0.25               | 0.25                 |
| 225.00               | 0.30           | 0.30             | 0.28                             | 6.00             | 3.00                   | 0.01                | 0.60               | 8.00                                | 0.30               | 0.30                 |
| 253.00               | 0.35           | 0.35             | 0.34                             | 7.00             | 3.50                   | 0.01                | 0.70               | 9.00                                | 0.35               | 0.35                 |
| 279.00               | 0.40           | 0.40             | 0.39                             | 8.00             | 4.00                   | 0.01                | 0.80               | 10.00                               | 0.40               | 0.40                 |
| 303.00               | 0.45           | 0.45             | 0.45                             | 9.00             | 4.50                   | 0.01                | 0.90               | 11.00                               | 0.45               | 0.45                 |
| 326.00               | 0.50           | 0.50             | 0.50                             | 10.00            | 5.00                   | 0.01                | 1.00               | 12.00                               | 0.50               | 0.50                 |

Tabla 5-5. Resultados de la calibración para ambos sustratos, se utilizaron las condiciones de la primera carga orgánica. Las unidades para  $X_{STO}$  dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable.

| CORRIDAS DE CALIBRACIÓN |                |                                   |                               |            |
|-------------------------|----------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------|
| Sustrato                | Carga Orgánica | Concentración de PHA experimental | Concentración de PHA simulada | Diferencia |
| -                       | mgDQO/mgSSV*d  | mgDQO/L                           | mgDQO/L                       | %          |
| Glucosa                 | 0.1            | 211.11                            | 228                           | 8.0        |
| Ácido acético           | 0.1            | 125.5                             | 135                           | 7.6        |

Ya que se logró la calibración del modelo para ambos sustratos, se realizaron las simulaciones de validación. Para ello únicamente se modificaron las condiciones de la carga orgánica. En este caso corresponden a la segunda carga orgánica de 0.3 mgDQO/mgSSV\*d. este proceso resulta muy sencillo comparado con el análisis de sensibilidad y el proceso de calibración, ya que únicamente es necesario modificar los valores de la carga orgánica y correr las nuevas simulaciones. En la tabla 5-6 se muestran los resultados de la validación del modelo, arrojando diferencias menores a 10% para ambos sustratos respecto de los valores experimentales.

Tabla 5-6. Resultados de la validación del modelo para ambos sustratos, se utilizaron las condiciones de la segunda carga orgánica. Las unidades para  $X_{STO}$  dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable.

| CORRIDAS DE VALIDACIÓN |                |                                   |                               |            |
|------------------------|----------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------|
| Sustrato               | Carga Orgánica | Concentración de PHA experimental | Concentración de PHA simulada | Diferencia |
| -                      | mgDQO/mgSSV*d  | mgDQO/L                           | mgDQO/L                       | %          |
| Glucosa                | 0.3            | 307.41                            | 335.4                         | 9.1        |
| Ácido acético          | 0.3            | 485.18                            | 520.6                         | 7.3        |

Ya que se tiene el modelo calibrado y validado se pueden simular diferentes cargas orgánicas con la confianza de que los resultados serán muy próximos a los experimentales.

Se muestra en la figura 5-8, a manera de resumen la comparativa entre los valores simulados tanto en la calibración y en la validación y los valores experimentales.



## RESUMEN DE VALORES CALIBRADOS Y VALIDADOS

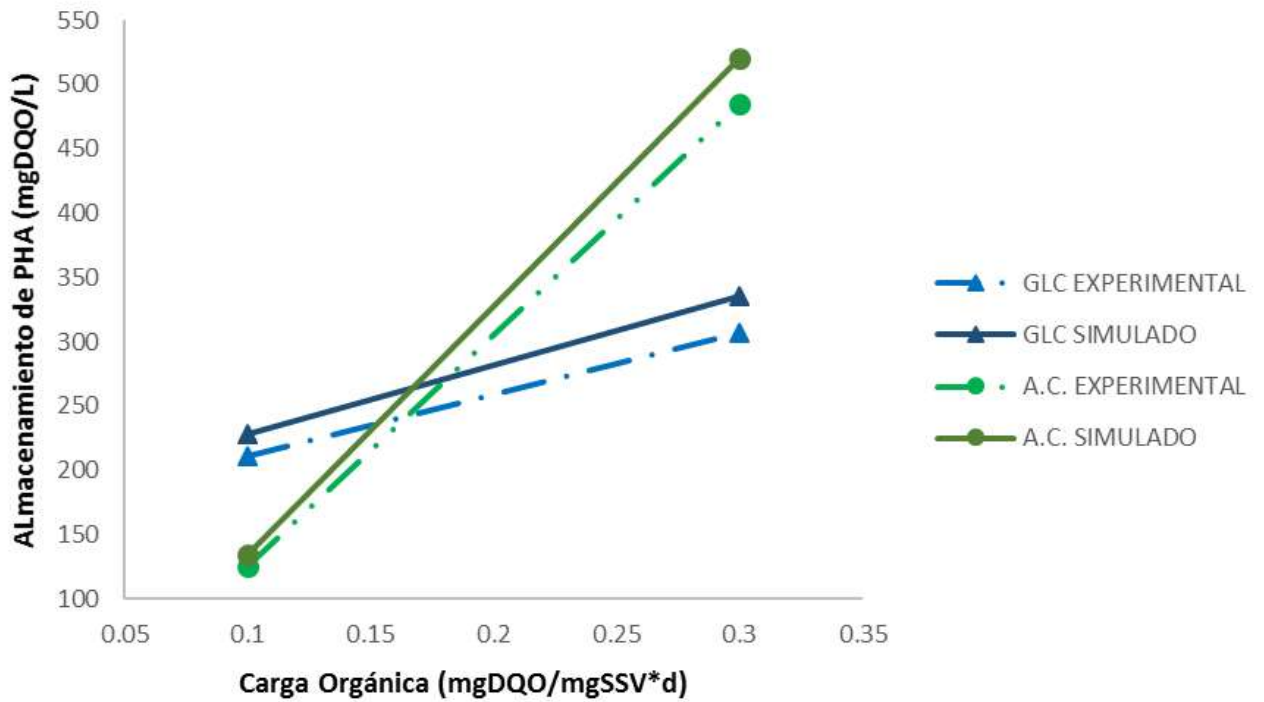


Figura 5-8. Comparativa de los resultados experimentales y de las corridas de calibración y validación para ambos sustratos. En ambos casos la diferencia fue menor al 10%. Las unidades para los PHA dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable.

## **5.5 Simulación con diferentes cargas orgánicas**

Una vez completados la calibración y la validación del modelo, se inició la parte de mayor interés del proyecto es decir la simulación con cargas orgánicas diferentes a las experimentales. El criterio empleado para la selección de las nuevas cargas orgánicas se basó principalmente en considerar los rangos usuales para el sistema BRM y en las cargas ya estudiadas durante el experimento de (Loeza, 2017); con el propósito de no reproducir valores muy cercanos a los ya estudiados y que también fueran poco comunes para el sistema BRM y así poder observar que sucede cuando se mantienen estas cargas orgánicas. Diferentes rangos de carga orgánica para un BRM se han propuesto de acuerdo a diversos autores y dependiendo del objetivo del proceso: (Stephenson, 2006) propone un rango de 0.05 a 0.15 mgDQO/mgSSV\*d, (Henze, 2017) propone valores entre 0.01 y 0.1 mgDQO/mgSSV\*d, mientras que en Europa se usan valores entre 0.2 y 0.4 mgDQO/mgSSV\*d (EUROPE MEMBRANE water treatment, 2012). Para el sistema convencional de lodos activados valores de 0.5 a 1.0 mgDQO/mgSSV\*d (Henze, 2017) son comunes, aunque en algunos casos especiales valores tan bajos como 0.2 a 0.4 mgDQO/mgSSV\*d son aplicados (EUROPE MEMBRANE water treatment, 2012).

Puesto que las cargas de 0.1 y 0.3 mgDQO/mgSSV\*d ya fueron estudiadas; se decidió simular un rango de valores tanto mayores como menores, siendo las cargas orgánicas seleccionadas 0.01, 0.05, 0.4 y 0.5 mgDQO/mgSSV\*d. Los resultados de estas simulaciones se muestran en la tabla 5-6 tanto para el sustrato de ácido acético como para la glucosa, se incluyen además algunos resultados de investigaciones en las que también se estudió la producción de PHA con aguas residuales domésticas.

Por su parte en la figura 5-8 se muestran todos los valores simulados en este estudio, incluyendo los resultados de la calibración y de la validación, con el objeto de ilustrar la tendencia del almacenamiento de PHA para las cargas orgánicas seleccionadas en este estudio. Se observa que para ningún sustrato la tendencia fue uniforme, al existir cambios en la tendencia ya sea al alza o a la baja. Para el ácido acético la tendencia inicial mostró valores a la baja entre la carga de 0.01 y 0.1 mgDQO/mgSSV\*d para después tender al alza, aunque la diferencia entre las cargas finales de 0.4 y 0.5 mgDQO/mgSSV\*d fue menor al 1%. Por su parte la glucosa mantuvo una tendencia al alza desde la carga de 0.01 hasta la de 0.4 mgDQO/mgSSV\*d, para después mostrar una disminución en el almacenamiento de PHA para la última carga de 0.5 mgDQO/mgSSV\*d. Se logró el mayor valor de PHA almacenado para el sustrato de ácido acético con una carga de 0.5 mgDQO/mgSSV\*d con un valor de 11.9 %p.s.c., mientras que el máximo valor obtenido para el sustrato a base de glucosa fue de 9.83 %p.s.c. para una carga orgánica de 0.4 mgDQO/mgSSV\*d.

## RESUMEN DE VALORES SIMULADOS

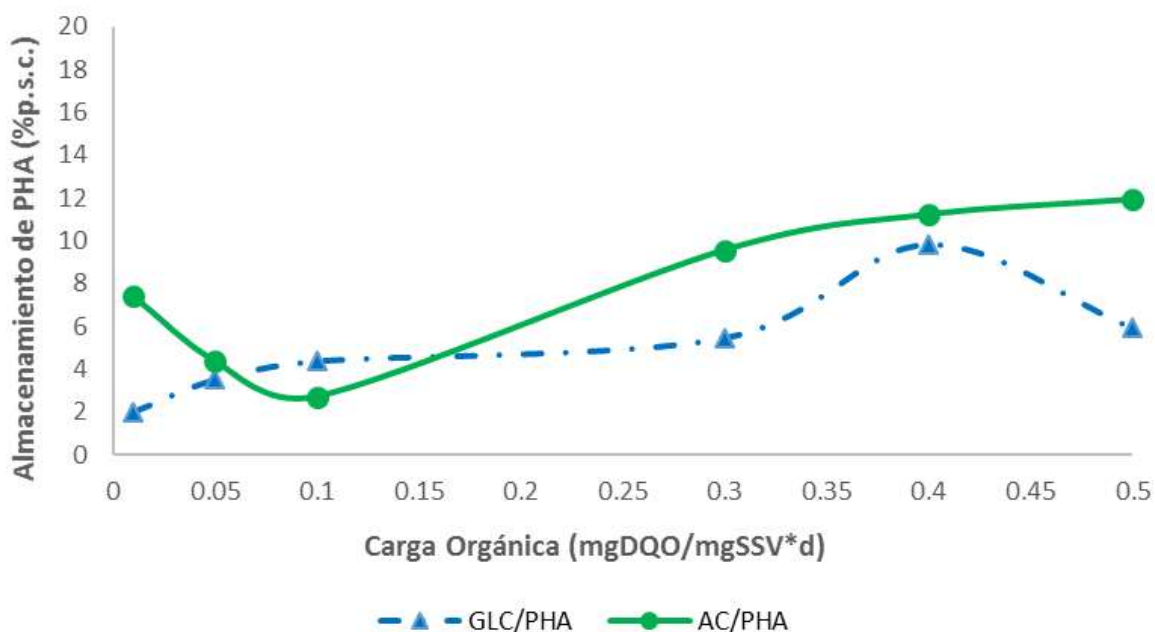


Figura 5-9. Gráfica que ilustra la tendencia en el almacenamiento de PHA (variable  $X_{STO}$ ) al aumentar los valores de la carga orgánica para ambos sustratos: glucosa y ácido acético.

Para cargas orgánicas más bajas, es decir las cargas de 0.01 y 0.05 mgDQO/mgSSV\*d, las cuales son más usuales en la operación de un sistema BRM, se observó un comportamiento diferente entre ambos sustratos. El sustrato a base de glucosa produjo valores de PHA menores que para las demás cargas orgánicas simuladas. Por su parte el sustrato a base de ácido acético produjo un valor similar a la carga orgánica de 0.3 mgDQO/mgSSV\*d para la carga inicial de 0.01 mgDQO/mgSSV\*d el cual empezó a disminuir hasta llegar a la carga orgánica de 0.1 mgDQO/mgSSV\*d. Es probable que las tasas de almacenamiento para estas cargas orgánicas sean bajas, al estar sometidas las células a un régimen de estrés por falta de materia orgánica, provocando que la poca materia orgánica disponible sea asimilada inmediatamente y utilizada para el mantenimiento celular. Aunque esto no se toma como un indicativo de que no se estén produciendo PHA, la poca cantidad podría explicarse debido a la poca capacidad de la biomasa para almacenar bajo esas condiciones, además de que, al haber poca disponibilidad de materia orgánica, la poca que logra almacenarse se consume rápidamente.

Para las cargas de 0.4 y 0.5 mgDQO/mgSSV\*d de ambos sustratos se observaron comportamientos que difieren en tendencia. Mientras que el ácido acético mantuvo un comportamiento ascendente entre ambas cargas orgánicas, aunque este fue menor a la unidad porcentual; el sustrato a base de glucosa presentó una disminución en el resultado para la

carga orgánica de 0.5 mgDQO/mgSSV\*d. Estos dos fenómenos, el aumento de menos de 1% entre las dos cargas orgánicas finales para el sustrato a base de ácido acético y la caída en la producción para la carga orgánica final en el sustrato a base de glucosa, podrían explicarse cuando se observa que la carga orgánica de 0.5 mgDQO/mgSSV\*d se acerca a los valores usuales para un sistema de lodos activados convencional; en el que el sustrato es más usado para el rendimiento celular y la producción de nuevas células, que para la acumulación de sustancias de reserva y la producción de energía.

Con respecto a la hipótesis planteada en este estudio, se puede declarar que se cumplió al lograr simularse la producción de PHA en un sistema BRM. Aunque las tasas de producción teóricas resultaron menores comparadas con las producciones logradas en otros estudios. Si el interés que se tiene es lograr mayores tasas de producción, será necesario abundar los estudios mediante la simulación de más variables y la elección de diferentes condiciones operativas y observar si es posible aumentar las tasas teóricas de producción de PHA. Es probable que la variable independiente elegida para estudiar, es decir la carga orgánica, al combinarse con el estudio de otra variable como por ejemplo la relación carbono-nitrógeno (C:N), produzca un aumento en la producción teórica de PHA. Para este estudio dicha relación se mantuvo constante con un valor de C:N=30:2. Será necesario pues variar más de una variable en una simulación y observar los efectos producidos.

Se debe tomar en cuenta que con los rendimientos obtenidos en la producción teórica de PHA en este estudio, se necesitarían reactores de muy grandes volúmenes para obtener cantidades apreciables de PHA que justifiquen los gastos de extracción. Es importante también saber que durante el proceso de extracción de los PHA se produce una reducción en el rendimiento final y que para las tasas de producción teórica de este estudio el PHA producido se considera almacenado dentro de la célula. Debido a ello se han conducido investigaciones para mejorar los protocolos de extracción, como el propuesto por (Mannina, 2019), con el cual fue capaz de recuperar hasta un 54% del peso seco celular en PHA, utilizando el sistema SBR. Aunque un protocolo de esta naturaleza permite recuperar una mayor cantidad de PHA durante la extracción, será necesario ponderar si el porcentaje producido justifica su implementación a gran escala.

En la revisión de literatura no se encontraron investigaciones en las que se implementaran sistemas continuos de tratamiento para la producción de PHA, siendo la inmensa mayoría enfocados en la aplicación de sistemas tipo batch o por lotes como el sistema SBR. En dichas investigaciones se lograron producciones de PHA mayores a los logrados en este estudio. Este contraste de resultados puede explicarse por diversas razones. Comenzando por el hecho de que el sistema empleado fue distinto, usándose para todas ellas sistemas de tratamiento por lotes específicamente el sistema SBR. Este tipo de sistemas es el mayormente estudiado y reproducido en las investigaciones relacionadas con la producción de PHA, por lo que se ha llegado a saber que un sistema por etapas en donde primero se fermenta el sustrato, es decir se somete a un proceso de fermentación y acidogénesis para producir ácidos grasos volátiles, los cuales pueden ser muy fácilmente metabolizados en PHA; ayudan a crear una biomasa

enriquecida, a la que se le obliga a atravesar por un proceso de selectividad biológica en cual, únicamente los organismos capaces de asimilar rápidamente el sustrato y metabolizarlo a PHA pueden mantenerse y prosperar. En cuanto al sistema empleado en este estudio, el BRM, es probable que la producción de PHA sea baja debido al régimen metabólico diferente al que se someten las células y a que al ser un cultivo microbiano mixto, no todas las bacterias sean capaces de almacenar PHA o almacenarlos en cantidades mínimas; si a esto incluimos que bajo este sistema las células no están sometidas a un régimen de selección biológica, puede explicarse los bajos rendimientos. Tomando esto en cuenta, sería de gran interés estudiar el efecto de incluir un proceso de fermentación en un tanque reactor previo al proceso de BRM y observar su efecto en la producción de PHA. Cabe mencionar que, aunque las condiciones experimentales se reprodujeron lo más fielmente durante la simulación, lográndose una buena calibración del modelo y un alto grado de confiabilidad; será necesario llevar a cabo una experimentación a escala laboratorio aplicando las condiciones simuladas para verificar los resultados.

Tabla 5-7. Resultados de la simulación para las cargas orgánicas seleccionadas de ambos sustratos. Se muestran además resultados de PHA producidos con aguas residuales de otras investigaciones, contrastándose sus mayores rendimientos en la producción de PHA. Cabe mencionar que el sistema usado en esos estudios fue el sistema SBR.

| <b>Carga Orgánica</b><br>mgDQO/mgSSV*d | <b>Sustrato</b>                         | <b>Sistema</b> | <b>PHA Producido</b> | <b>Referencia</b>             |
|--|---|----------------|----------------------|-------------------------------|
| 0.01                                   | Glucosa                                 | BRM            | 2.01 %p.s.c.         | Este estudio                  |
| 0.05                                   | Glucosa                                 | BRM            | 3.52 %p.s.c.         | Este estudio                  |
| 0.4                                    | Glucosa                                 | BRM            | 9.83 %p.s.c.         | Este estudio                  |
| 0.5                                    | Glucosa                                 | BRM            | 5.94 %p.s.c.         | Este estudio                  |
| 0.01                                   | Ácido Acético                           | BRM            | 7.4 %p.s.c.          | Este estudio                  |
| 0.05                                   | Ácido Acético                           | BRM            | 4.39 %p.s.c.         | Este estudio                  |
| 0.4                                    | Ácido Acético                           | BRM            | 11.2 %p.s.c.         | Este estudio                  |
| 0.5                                    | Ácido Acético                           | BRM            | 11.9 %p.s.c.         | Este estudio                  |
| 1.63                                   | AR Sintética                            | SBR            | 13.6 %p.s.c.         | Valentino et al., 2014        |
| -                                      | AR Sintética                            | SBR            | 39 %p.s.c.           | Hjort et al., 2015            |
| -                                      | Lodo de AR fermentado y<br>AR Sintética | SBR            | 25.1 %p.s.c.         | Morgan-Sagastume et al., 2010 |
| 1.8*                                   | AR Sintética                            | SBR            | 54 %psc              | Mannina et al., 2019          |

\* Para este caso el valor representa la relación alimento:microorganismo F:M

## **5.6 Remoción de materia orgánica y calidad del efluente**

Uno de los aspectos más importantes, si no el más importante, dentro de los procesos de tratamiento de aguas residuales, es la remoción de los contaminantes como la materia orgánica, nutrientes (N y P), SSV y algunos otros más específicos. Es por eso que se debe verificar que el proceso de producción de PHA no afecte o impida el buen tratamiento del agua residual. Para ello es necesario revisar los valores de estos parámetros en el efluente. Como se comentó previamente estos parámetros originalmente se pensaban incluir en el proceso de calibración y simulación, pero para no entorpecer y retrasar el proceso se decidió calibrar únicamente el valor de los PHA ( $X_{STO}$ ) y únicamente comprobar que los demás parámetros del agua residual cumplan con la normativa mexicana, en este caso la NOM-001-SEMARNAT-1996. Aunque la lista de los parámetros considerados como contaminantes básicos por la NOM-001 incluye la temperatura, grasas y aceites, sólidos sedimentables, SST,  $DBO_5$ , nitrógeno total y fósforo total, solamente se consideró revisar los valores para la DQO, los SST y el  $N_T$  del efluente. Esto debido a que parámetros como las grasas y aceites, la materia flotante y temperatura se remueven o se homogenizan durante el pretratamiento y tratamiento primario por lo cual no representan un problema en el efluente; la  $DBO_5$  por su parte, aunque es el parámetro especificado en la norma para cuantificar la materia orgánica, es necesario cuantificarla como DQO en el efluente con el fin de poder cuantificar el porcentaje de remoción de la misma; se sabe además que la  $DBO_5$  representa alrededor de un 80% del valor de la DQO para aguas residuales municipales; lo cual indica que para dichos valores obtenidos de DQO se tienen valores aun menores de  $DBO_5$  y estos cumplen con los límites normados; finalmente el valor del fósforo total no se reporta para el efluente ya que el modelo biológico usado no considera en sus procesos la remoción biológica de fósforo.

Se observa que para todas las cargas orgánicas los valores de DQO en el efluente son menores que los especificados en la norma para la "protección de vida acuática" en ríos; a su vez los SST y el nitrógeno total cumplen con valores menores a los especificados en la norma. Los valores obtenidos para los tres parámetros del efluente que se verificaron se muestran en las tablas 5-8, 5-9 y 5-10, las cuales incluyen los valores obtenidos para todas las cargas orgánicas simuladas tanto para el agua residual a base de glucosa como de ácido acético. También se incluyen los valores especificados por la norma para la protección de vida acuática en ríos.

Tabla 5-8. Resultados de la DQO en el efluente y porcentaje de remoción para cada una de las cargas orgánicas y para ambos sustratos.

| <b>Carga Orgánica</b><br>mgDQO/mgSSV*d | <b>Sustrato</b><br>- | <b>DQO efluente</b><br>(mgDQO/L) | <b>% Remoción</b><br>(%) |
|--|----------------------|----------------------------------|--------------------------|
| 0.01                                   | Glucosa              | 1.5                              | 98.8                     |
| 0.05                                   | Glucosa              | 11.3                             | 98.6                     |
| 0.1                                    | Glucosa              | 16.8                             | 98.9                     |
| 0.3                                    | Glucosa              | 15.9                             | 99.7                     |
| 0.4                                    | Glucosa              | 18.9                             | 99.8                     |
| 0.5                                    | Glucosa              | 17.2                             | 99.8                     |
| 0.01                                   | Ácido Acético        | 1.1                              | 99.0                     |
| 0.05                                   | Ácido Acético        | 5.3                              | 99.3                     |
| 0.1                                    | Ácido Acético        | 9.8                              | 99.5                     |
| 0.3                                    | Ácido Acético        | 13.2                             | 99.7                     |
| 0.4                                    | Ácido Acético        | 15.9                             | 99.8                     |
| 0.5                                    | Ácido Acético        | 18.3                             | 99.8                     |

Tabla 5-9. Todos los valores verificados para el nitrógeno total en el efluente cumplen con los límites máximos permisibles de la norma.

| <b>Carga Orgánica</b><br>mgDQO/mgSSV*d | <b>Sustrato</b><br>- | <b>NT</b><br>(mgN/L) | <b>Limite Norma</b><br>NOM-001-SEMARNAT-1996 |
|--|----------------------|----------------------|--|
| 0.01                                   | Glucosa              | 1.8                  | 15*  |
| 0.05                                   | Glucosa              | 2.2                  | 15*  |
| 0.1                                    | Glucosa              | 1.6                  | 15*  |
| 0.3                                    | Glucosa              | 1.0                  | 15*  |
| 0.4                                    | Glucosa              | 1.7                  | 15*  |
| 0.5                                    | Glucosa              | 0.4                  | 15*  |
| 0.01                                   | Ácido Acético        | 2.3                  | 15*  |
| 0.05                                   | Ácido Acético        | 0.7                  | 15*  |
| 0.1                                    | Ácido Acético        | 2.5                  | 15*  |
| 0.3                                    | Ácido Acético        | 1.8                  | 15*  |
| 0.4                                    | Ácido Acético        | 2.4                  | 15*  |
| 0.5                                    | Ácido Acético        | 2.9                  | 15*  |

\*Límite máximo permisible para promedios mensuales para protección de vida acuática en ríos.



*Tabla 5-10. Los valores para SST en el efluente para todas las cargas orgánicas son menores a los límites máximos permisibles especificados en la norma.*

| <b>Carga Orgánica</b> | <b>Sustrato</b> | <b>SST</b>     | <b>Limite Norma</b>          |
|-----------------------|-----------------|----------------|------------------------------|
| <b>mgDQO/mgSSV*d</b>  | <b>-</b>        | <b>(mgN/L)</b> | <b>NOM-001-SEMARNAT-1996</b> |
| 0.01                  | Glucosa         | 0.7            | 40*                          |
| 0.05                  | Glucosa         | 0.5            | 40*                          |
| 0.1                   | Glucosa         | 0.9            | 40*                          |
| 0.3                   | Glucosa         | 0.8            | 40*                          |
| 0.4                   | Glucosa         | 1.1            | 40*                          |
| 0.5                   | Glucosa         | 1.0            | 40*                          |
| 0.01                  | Ácido Acético   | 0.9            | 40*                          |
| 0.05                  | Ácido Acético   | 0.5            | 40*                          |
| 0.1                   | Ácido Acético   | 0.7            | 40*                          |
| 0.3                   | Ácido Acético   | 0.9            | 40*                          |
| 0.4                   | Ácido Acético   | 0.8            | 40*                          |
| 0.5                   | Ácido Acético   | 0.9            | 40*                          |

\*Límite máximo permisible para promedios mensuales para protección de vida acuática en ríos.

Para ilustrar mejor los resultados obtenidos en el efluente para la DQO, SST y NT, se muestran en las figuras 5-10, 5-11 y 5-12 los valores de cada parámetro para cada carga orgánica y se muestra además los valores especificados en la norma para promedios mensuales y promedios diarios para ríos y protección de vida acuática, con el propósito de hacer una comparativa entre valores obtenidos y sus respectivos límites. Se observa que todos los valores cumplieron con holgura. Para el caso de la DQO, aunque no es un parámetro especificado por la norma y por lo cual no se podría comparar el valor obtenido con el límite de la norma, se decidió comparar contra el valor de los límites para la DBO<sub>5</sub>; ya que al ser la DQO<sub>5</sub> un valor aproximadamente 20% menor a los valores de DQO para aguas urbanas o municipales, la DBO<sub>5</sub> del efluente debe ser menor y por lo tanto cumplir con los límites.

### DQO DEL EFLUENTE

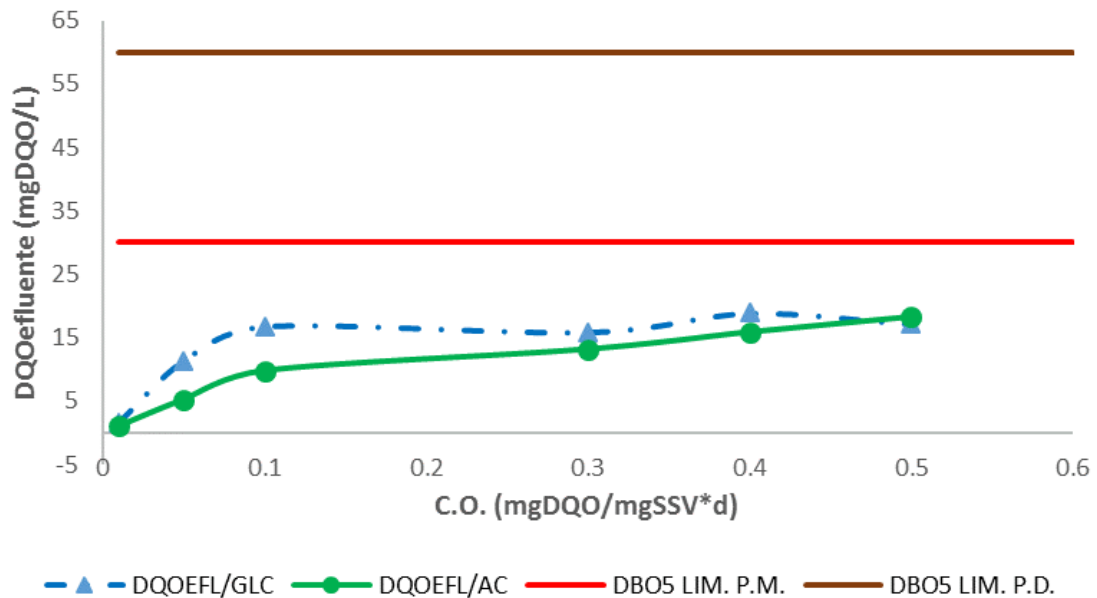


Figura 5-10. Gráficas de los resultados obtenidos de la DQO del efluente para las diferentes cargas orgánicas y para ambos sustratos. Se muestran los límites especificados por norma para la DBO5 para ríos y protección de vida acuática.

### NT DEL EFLUENTE

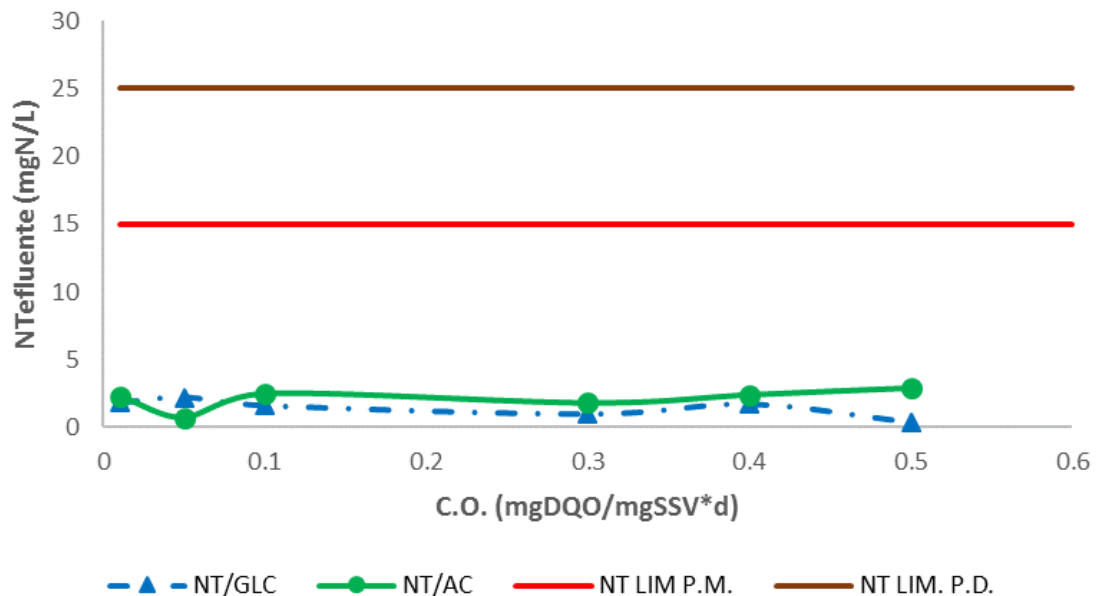


Figura 5-11. Grafica de los resultados del efluente para el NT. Se incluyen los valores límite de la norma para promedios diarios y promedios mensuales para ríos y protección de vida acuática.

## SST DEL AFLUENTE

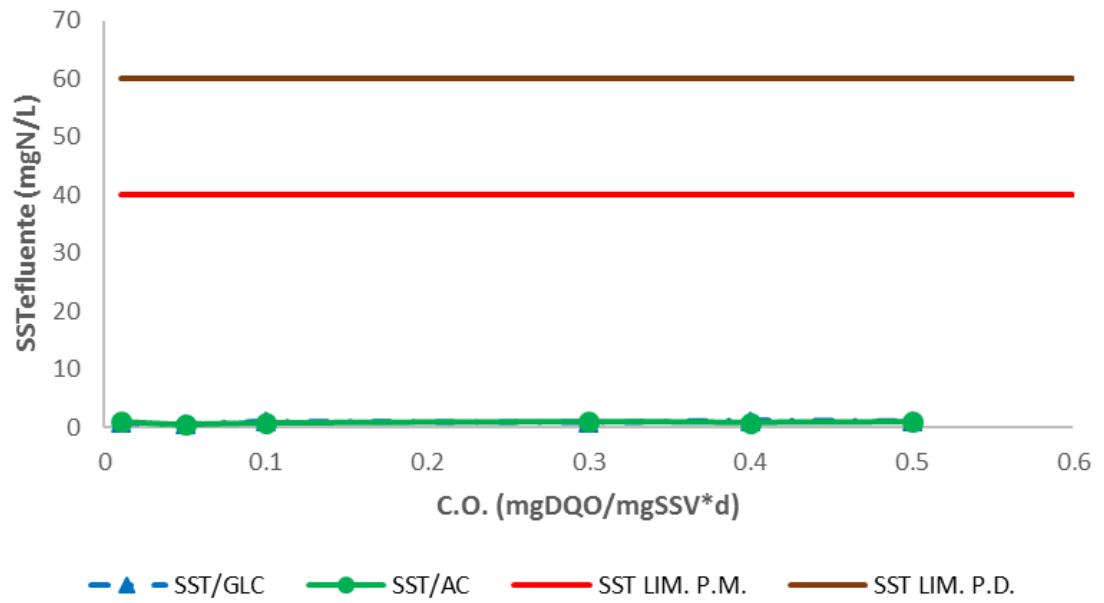


Figura 5-12. Grafica de los valores obtenidos para los SST del efluente. Se incluyen los valores límite especificados en la norma para ríos y protección de vida acuática.

## 6. Conclusiones

De acuerdo a la hipótesis planteada en este proyecto, se puede decir que fue validada. Ya que fue posible simular el proceso de almacenamiento o producción de PHA en un BRM con aguas residuales sintéticas. Sin embargo, como se explicó durante la metodología, será muy importante que en posteriores estudios de simulación de este proceso se incluya un mayor número de puntos tanto para la calibración como para la validación; de esta manera se dará una mayor certidumbre o grado de confianza a los resultados que se obtengan.

Para todas las cargas orgánicas simuladas se obtuvieron buenas características del efluente tratado. Cumpliéndose los valores para DQO, SST y NT especificados en la norma. Por lo que puede afirmarse que el proceso es apto para acoplar el proceso de tratamiento del agua residual con la producción de PHA. Se hizo evidente también que el sustrato que más rendimiento o producción de PHA obtuvo fue el sustrato a base de ácido acético, por lo que será importante tener esto en cuenta para futuras investigaciones sobre la producción de PHA utilizando sistemas BRM.

El propósito principal de muchos estudios de este tipo es el de investigar formas de aumentar las tasas de producción de PHA, para posteriormente implementarlo a escala industrial. En ese sentido, las tasas de producción o almacenaje de PHA obtenidas en este estudio fueron menores que las obtenidas en otros estudios. Será importante continuar con los estudios de simulación si se quieren obtener mayores tasas de producción de PHA; para ello se deberá ampliar el número de variables independientes estudiadas, para observar el efecto en conjunto de estas sobre la variable de interés. Una de estas variables podría ser la relación carbono-nitrógeno-fósforo, que conjugando su efecto con la carga orgánica podría aumentar la tasa de producción de PHA. Para ello será interesante explorar la utilización de una librería más completa dentro del modelo ASM3, como es el caso de la librería CNPLIBRARY, es decir la librería carbono-nitrógeno-fósforo, disponible dentro del software GPS-X. La cual, aunque es una librería mucho más completa e incluye la variable específica llamada " $X_{PHA}$ ", también exige una caracterización más rigurosa de las fracciones de la biomasa en el reactor y de las características del influente, por lo que se requeriría un trabajo de laboratorio más complejo y extenso.

## Anexos

**Anexo 1** - Tabla semáforo generada al utilizar la metodología propuesta por Mejía (2017). En esta se muestran las ecuaciones de regresión generadas, su valor de correlación  $R^2$  y la derivada o tasa de cambio de cada uno de los parámetros cinéticos elegidos para el análisis de sensibilidad. Se observa que la mayoría de ecuaciones arrojaron un valor de  $R^2$  mucho menor a 0.75, el cual es el valor mínimo que indica una correlación aceptable. Al observar esto se decidió cambiar de metodología.

| CINÉTICOS HETERÓTROFOS |  |   |   |   |  |
|------------------------|--|---|---|---|--|
| VARIABLE DE ESTUDIO    | $\mu_H$<br>1/d   | $k_{STO}$<br>1/d  | $K_{O_2}$<br>mgO <sub>2</sub> /L  | $K_S$<br>mgCOD/L  | $K_{STO}$<br>gCOD/gCOD   |
| $X_{STO}$              | $X_{STO} = -316.69\mu_H + 220.94$<br>$R^2 = 0.6205$<br>$dX_{STO}/d\mu_H = -316.69$     | $X_{STO} = 23.394k_{STO} + 168.07$<br>$R^2 = 0.072$<br>$dX_{STO}/dk_{STO} = 23.394$       | $X_{STO} = 2.0048K_{O_2} + 177.69$<br>$R^2 = 0.1025$<br>$dX_{STO}/dK_{O_2} = 2.0048$        | $X_{STO} = -0.1636K_S + 178.2$<br>$R^2 = 0.2727$<br>$dX_{STO}/dK_S = -0.1636$             | $X_{STO} = 79.223K_{STO} + 76.967$<br>$R^2 = 0.9382$<br>$dX_{STO}/dK_{STO} = 79.223$           |
| VARIABLE DE ESTUDIO    | $K_{NH_4}$<br>mgN/L  | $K_{NOX}$<br>mgN/L  | $K_{ALK}$<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L   | $b_{H,O_2}$<br>1/d  | $b_{STO,O_2}$<br>1/d   |
| $X_{STO}$              | $X_{STO} = 18.182K_{NH_4} + 178.33$<br>$R^2 = 0.0061$<br>$dX_{STO}/dK_{NH_4} = 18.182$ | $X_{STO} = -1.6364K_{NOX} + 178.2$<br>$R^2 = 0.2727$<br>$dX_{STO}/dK_{NOX} = -1.6364$     | $X_{STO} = -0.1636K_{ALK} + 178.53$<br>$R^2 = 0.2727$<br>$dX_{STO}/dK_{ALK} = -0.1636$      | $X_{STO} = 1.8182b_{H,O_2} + 175.55$<br>$R^2 = 0.0008$<br>$dX_{STO}/db_{H,O_2} = 1.8182$  | $X_{STO} = -61.939b_{STO,O_2} + 185.33$<br>$R^2 = 0.9032$<br>$dX_{STO}/db_{STO,O_2} = -61.939$ |
| CINÉTICOS AUTÓTROFOS   |  |   |   |   |  |
| VARIABLE DE ESTUDIO    | $\mu_A$<br>1/d   | $K_{A,O_2}$<br>mgO <sub>2</sub> /L  | $K_{A,NH_4}$<br>mgN/L   | $K_{A,ALK}$<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L   | $b_{A,O_2}$<br>1/d   |
| $X_{STO}$              | $X_{STO} = -0.1636\mu_A + 178.2$<br>$R^2 = 0.2727$<br>$dX_{STO}/d\mu_A = -0.1636$      | $X_{STO} = -0.1636K_{A,O_2} + 178.2$<br>$R^2 = 0.2727$<br>$dX_{STO}/dK_{A,O_2} = -0.1636$ | $X_{STO} = -0.2061K_{A,NH_4} + 178.53$<br>$R^2 = 0.417$<br>$dX_{STO}/dK_{A,NH_4} = -0.2061$ | $X_{STO} = -0.1636K_{A,ALK} + 178.2$<br>$R^2 = 0.2727$<br>$dX_{STO}/dK_{A,ALK} = -0.1636$ | $X_{STO} = -0.1636b_{A,O_2} + 178.2$<br>$R^2 = 0.2727$<br>$dX_{STO}/db_{A,O_2} = -0.1636$      |
| HIDRÓLISIS             |  |   | RENDIMIENTOS CELULARES  |   |  |
| VARIABLE DE ESTUDIO    | $k_H$<br>1/d   | $K_X$<br>gCOD/gCOD  | $Y_{STO,O_2}$<br>gCOD/gCOD  | $Y_{H,O_2}$<br>gCOD/gCOD  | $Y_A$<br>gCOD/gN   |
| $X_{STO}$              | $X_{STO} = -3.2727k_H + 178.2$<br>$R^2 = 0.2727$<br>$dX_{STO}/dk_H = -3.2727$          | $X_{STO} = -7.7215K_X + 178.11$<br>$R^2 = 0.2717$<br>$dX_{STO}/dK_X = -7.7215$            | $X_{STO} = 157.58Y_{STO,O_2} + 39$<br>$R^2 = 0.6071$<br>$dX_{STO}/dY_{STO,O_2} = 157.58$    | $X_{STO} = 185.23Y_{H,O_2} + 52.821$<br>$R^2 = 0.6789$<br>$dX_{STO}/dY_{H,O_2} = 185.23$  | $X_{STO} = -1.7503Y_A + 178.4$<br>$R^2 = 0.4172$<br>$dX_{STO}/dY_A = -1.7503$                  |

**Anexo 2** – Tablas de los valores cinéticos que se emplearon para la calibración del modelo, en estas se muestran los parámetros cinéticos de la biomasa autótrofa, las tasas de hidrólisis y los rendimientos de la biomasa. En rojo se resaltan los valores que finalmente se seleccionaron para la calibración del modelo. Las unidades para  $X_{STO}$  dentro del modelo son mgDQO/L al considerarse materia orgánica biodegradable.

| $X_{STO}$<br>mgDQO/L | $\mu_A$<br>1/d | $K_{A,O_2}$<br>mgO <sub>2</sub> /L | $K_{A,NH_4}$<br>mgN/L | $K_{A,ALK}$<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L | $b_{A,O_2}$<br>1/d | $b_{A,NOX}$<br>1/d | kh<br>1/d | $K_X$<br>gDQO/gDQO | $Y_{STO,O_2}$<br>gDQO/gDQO | $Y_{H,O_2}$<br>gDQO/gDQO | $Y_A$<br>gDQO/gN |
|----------------------|----------------|------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|--------------------|--------------------|-----------|--------------------|----------------------------|--------------------------|------------------|
| 197.00               | 0.05           | 0.24                               | 0.25                  | 22.50                                 | 0.05               | 0.05               | 0.05      | 0.01               | 0.60                       | 0.30                     | 0.04             |
| 61.50                | 0.10           | 0.43                               | 0.41                  | 23.00                                 | 0.10               | 0.10               | 0.10      | 0.03               | 0.65                       | 0.38                     | 0.16             |
| 135.00               | 0.15           | 0.63                               | 0.57                  | 23.50                                 | 0.15               | 0.15               | 0.15      | 0.05               | 0.70                       | 0.46                     | 0.28             |
| 161.00               | 0.20           | 0.82                               | 0.73                  | 24.00                                 | 0.20               | 0.20               | 0.20      | 0.07               | 0.75                       | 0.53                     | 0.39             |
| 194.00               | 0.25           | 1.02                               | 0.89                  | 24.50                                 | 0.25               | 0.25               | 0.25      | 0.09               | 0.80                       | 0.61                     | 0.51             |
| 225.00               | 0.30           | 1.22                               | 1.06                  | 25.00                                 | 0.30               | 0.30               | 0.30      | 0.12               | 0.85                       | 0.69                     | 0.63             |
| 253.00               | 0.35           | 1.41                               | 1.22                  | 25.50                                 | 0.35               | 0.35               | 0.35      | 0.14               | 0.90                       | 0.77                     | 0.75             |
| 279.00               | 0.40           | 1.61                               | 1.38                  | 26.00                                 | 0.40               | 0.40               | 0.40      | 0.16               | 0.95                       | 0.84                     | 0.86             |
| 303.00               | 0.45           | 1.80                               | 1.54                  | 26.50                                 | 0.45               | 0.45               | 0.45      | 0.18               | 1.00                       | 0.92                     | 0.98             |
| 326.00               | 0.50           | 2.00                               | 1.70                  | 27.00                                 | 0.50               | 0.50               | 0.50      | 0.20               | 1.05                       | 1.00                     | 1.10             |

**Anexo 3** – Nomenclatura para identificar cada uno de los parámetros utilizados en el análisis de sensibilidad, debido a que el modelo ASM3 usa una nomenclatura y el software otra distinta, se enlistan en la siguiente tabla las diferentes formas en que se puede identificar cada uno de los parámetros y evitar confusiones. El software GPS-X emplea dos nomenclaturas: el nombre descriptivo que es usado en la interface y el nombre críptico que se usa dentro del código y de los cálculos necesarios.

| Parámetro   | Nomenclatura                 |                                 |  |
|---|------------------------------|---------------------------------|--|
|   | Modelo ASM3<br>(Henze, 2000) | GPS-X<br>(Hydromantis,<br>2017) | GPS-X<br>Nombre<br>Críptico<br>(Hydromantis, 2017) |
| <b>BIOMASA HETERÓTROFA ACTIVA</b>                                   |                              |                                 |  |
| Tasa de crecimiento máxima de la biomasa heterótrofa                | $\mu_H$                      | muh                             | muhconPerm   |
| Tasa de almacenaje  | $k_{STO}$                    | ksto                            | kstoconPerm  |
| Coef. De media saturación del oxígeno                               | $K_{O_2}$                    | koh                             | koconPerm  |
| Coef. De media saturación del nitrato                               | $K_{NOX}$                    | kno                             | knoconPerm   |
| Coef. De media saturación del sustrato biodegradable disponible     | $K_S$                        | ksh                             | ksconPerm  |
| Coef. De media saturación del producto almacenado                   | $K_{STO}$                    | khalfsto                        | khalfstoconPerm                                    |
| Coef. De media saturación del amoníaco (como nutriente)             | $K_{NH_4}$                   | knh                             | knhconPerm   |
| Coef. De media saturación de la alcalinidad para heterótrofos       | $K_{ALK}$                    | kalk                            | khcoconPerm  |
| Tasa de respiración endógena aerobia de la biomasa heterótrofa      | $b_{H,O_2}$                  | bh                              | bho2conPerm  |
| Tasa de respiración aerobia del producto almacenado                 | $b_{STO,O_2}$                | bsto                            | bstoo2conPerm                                      |
| <b>BIOMASA AUTÓTROFA ACTIVA</b>                                     |                              |                                 |  |
| Tasa de crecimiento máxima de la biomasa autótrofa                  | $\mu_A$                      | mua                             | muaconPerm   |
| Coef. De saturación (como sustrato) del amoníaco                    | $K_{A,NH_4}$                 | knha                            | kanhconPerm  |
| Coef. De media saturación del oxígeno                               | $K_{A,O_2}$                  | koa                             | kaoconPerm   |
| Coef. De media saturación de la alcalinidad para autótrofos         | $K_{A,ALK}$                  | kalka                           | kahcoconPerm                                       |
| Tasa de respiración endógena aerobia de la biomasa autótrofa        | $b_{A,O_2}$                  | bao2                            | bao2conPerm  |
| <b>HIDRÓLISIS</b>   |                              |                                 |  |
| Constante de tasa de hidrólisis                                     | $k_H$                        | kh                              | khconPerm  |
| Constante de saturación de hidrólisis                               | $K_X$                        | kx                              | kxconPerm  |
| <b>RENDIMIENTO DE LA BIOMASA</b>                                    |                              |                                 |  |
| Rendimiento aeróbico para el crecimiento con el producto almacenado | $Y_{H,O_2}$                  | yh                              | yh02conPerm  |
| Rendimiento aeróbico para el almacenaje del sustrato soluble        | $Y_{STO,O_2}$                | ysto                            | ystoo2conPerm                                      |
| Rendimiento autótrofo   | $Y_A$                        | ya                              | yaconPerm  |

## Referencias.

A. Barnes, David K. *et al.* (2009) 'Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments', *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), pp. 1985–1998. doi: 10.1098/rstb.2008.0205.

ACRR *et al.* (2009) *Guía de buenas prácticas para el reciclaje de los residuos plásticos*.

de Almeida, Alejandra *et al.* (2004) 'Bioplásticos: una alternativa ecológica', *Química Viva*, (3), pp. 122–133.

Amulya, K. *et al.* (2015) 'Wastewater as renewable feedstock for bioplastics production: Understanding the role of reactor microenvironment and system pH', *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.jclepro.2015.08.009.

Amulya, K. *et al.* (2016) 'Wastewater as renewable feedstock for bioplastics production: understanding the role of reactor microenvironment and system pH', *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, 112, pp. 4618–4627. doi: 10.1016/j.jclepro.2015.08.009.

Anderson, Alistair J. and Dawes, Edwin A. (1990) 'Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates.', *Microbiological reviews*, 54(4), pp. 450–472. doi: 0146-0749/90/040450-23\$02.00/0.

Belandria, María *et al.* (2012) 'Modelo promedio de un proceso de lodos activados en alternancia de fases para la remoción de nitrógeno en aguas residuales', *Ciencia e Ingeniería*, 33(2), pp. 105–112. doi: 10.1109/MWP.2002.981818.

Boursier, H., Béline, F. and Paul, E. (2004) 'Activated Sludge Model No . 1 calibration for piggery wastewater treatment using respirometry', *Water Science and Technology*, 49(5–6), pp. 389–395. Available at: <https://iwaponline.com/wst/article-pdf/49/5-6/389/420935/389.pdf>.

Braunegg, Gerhart, Lefebvre, Gilles and Genser, Klaus F. (1998) 'Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: Physiological and engineering aspects', *Journal of Biotechnology*, 65(2–3), pp. 127–161. doi: 10.1016/S0168-1656(98)00126-6.

Chanprateep, Suchada (2010) 'Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates', *Journal of Bioscience and Bioengineering*. The Society for Biotechnology, Japan, 110(6), pp. 621–632. doi: 10.1016/j.jbiosc.2010.07.014.

Chen, Bor Yann *et al.* (2012) 'Feasibility study of polyhydroxyalkanoate production for materials recycling using naturally occurring pollutant degraders', *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Taiwan Institute of Chemical Engineers, 43(3), pp. 455–458. doi: 10.1016/j.jtice.2011.08.005.

Chen, Zhiqiang *et al.* (2016) 'Modeling polyhydroxyalkanoate (PHA) production in a newly developed aerobic dynamic discharge (ADD) culture enrichment process', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 298, pp. 36–43. doi: 10.1016/j.cej.2016.03.133.

Choi, J. and Lee, S. Y. (1999) 'Factors affecting the economics of polyhydroxyalkanoate production by bacterial fermentation', *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51(1), pp. 13–



21. doi: 10.1007/s002530051357.

Coats, Erik R. *et al.* (2011) 'Toward Polyhydroxyalkanoate Production Concurrent with Municipal Wastewater Treatment in a Sequencing Batch Reactor System', (January).

Çokgör, E. Ubay *et al.* (1998) 'Respirometric analysis of activated sludge behaviour - I. Assessment of the readily biodegradable substrate', *Water Research*, 32(2), pp. 461–475. doi: 10.1016/S0043-1354(97)00209-1.

Conde Ortiz, Mónica Paloma (2012) *Presente Futuro de la Industria del Plástico en México*. Available at: [http://www.ptq.pemex.gob.mx/productosyservicios/eventosdescargas/Documents/ForoPEMEX\\_Petroquímica/2012/03\\_Mercado\\_plásticos\\_2012.pdf?fbclid=IwAR0SuC51bVGPpzf8jRgRweBSVE8Q0b4SRPnY1\\_cDEHEkwW1TW42B4NmTUK](http://www.ptq.pemex.gob.mx/productosyservicios/eventosdescargas/Documents/ForoPEMEX_Petroquímica/2012/03_Mercado_plásticos_2012.pdf?fbclid=IwAR0SuC51bVGPpzf8jRgRweBSVE8Q0b4SRPnY1_cDEHEkwW1TW42B4NmTUK) (Accessed: 10 July 2019).

Cox, Chris D. and Cox, Chris D. (2013) 'Statistical Distributions of Uncertainty and Variability in Activated Sludge Model Parameters All use subject to JSTOR Terms and Conditions Statistical and Distributions Variability Model of Uncertainty Sludge in Activated Parameters', 76(7), pp. 2672–2685.

Credit Suisse (2019) *Plastic pollution. Time to tackle the problem with new business ideas.* – Credit Suisse. Available at: [https://www.credit-suisse.com/corporate/en/articles/news-and-expertise/plastic-pollution-time-to-tackle-the-problem-with-new-business-201906.html?aa\\_cmp=socm\\_gmbc\\_glob\\_270619\\_alon\\_other\\_csin\\_cpc\\_facebook\\_paidpost\\_en\\_pl-pp\\_3353&fbclid=IwAR2i8-ii0BXKmSm2Pxf](https://www.credit-suisse.com/corporate/en/articles/news-and-expertise/plastic-pollution-time-to-tackle-the-problem-with-new-business-201906.html?aa_cmp=socm_gmbc_glob_270619_alon_other_csin_cpc_facebook_paidpost_en_pl-pp_3353&fbclid=IwAR2i8-ii0BXKmSm2Pxf) (Accessed: 10 July 2019).

Crittenden, John C. *et al.* (2012) *MWH 's Water Treatment Principles and Design Third Edition*. 3rd Editio. Edited by Inc. MWH Global. Hoboken, New Jersey: WILEY.

Díaz, Carlos (2003) 'Capítulo 22: Modelación matemática de plantas de tratamiento de lodos activados.', in Agua, Red Iberoamericana de Potabilización y Depuración del (ed.) *Agua potable para comunidades rurales, reuso y tratamientos avanzados de aguas residuales domésticas.*, pp. 240–255. Available at: <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=1484258>.

Espinosa-Rodríguez, M. A. *et al.* (2012) 'EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA TASA DE CRECIMIENTO Y DECAIMIENTO HETEROTRÓFICO EN EL RANGO DE 20-32° C EN UN PROCESO DE LODOS ACTIVADOS', *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 11(2), pp. 309–321. doi: 10.1093/acprof.

Espinosa-Rodríguez, M. A. and Fall, C. (2015) 'Optimización de la producción de lodos en un sistema de lodos activados a través de la calibración del modelo ASM1', *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, XVI(1), pp. 93–104. doi: 10.1016/S1405-7743(15)72110-4.

Espinoza Rodríguez, Miguel Ángel (2010) *MODELACIÓN Y SIMULACIÓN DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES "DULCES NOMBRES" DE MONTERREY*. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO.

EUROPE MEMBRANE water treatment (2012) *Europe Membrane - Tecnologia MBR EuropeMembrane*. Available at: <http://www.europembr.com/l.39.22.2.1.1-que-es-la-tecnologia->

mbr.html (Accessed: 3 August 2019).

García, Laura Estefanía (2016) *Simulación de un biorreactor con membranas sumergidas para tratamiento de un efluente acuícola.*, MClA. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. doi: 10.1017/S1551929511000873.

González, Yolanda *et al.* (2013) 'Síntesis y Biodegradación de Polihidroxiálcanoatos:Plásticos de Origen Microbiano', *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29(1), pp. 77–115.

GREENPEACE (2019) *Datos sobre la producción de plásticos - ES | Greenpeace España.* Available at: <https://es.greenpeace.org/es/trabajamos-en/consumismo/plasticos/datos-sobre-la-produccion-de-plasticos/> (Accessed: 26 April 2019).

van Haandel, A. C. (2012) *Handbook of Biological Wastewater Treatment: Design and Optimisation of Activated Sludge Systems*, *Water Intelligence Online*. London, UK: IWA Publishing. doi: 10.2166/9781780400808.

Hauduc, H. *et al.* (2009) 'Activated sludge modelling in practice: An international survey', *Water Science and Technology*, 60(8), pp. 1943–1951. doi: 10.2166/wst.2009.223.

Hauduc, H. *et al.* (2011) 'Activated sludge modelling: development and potential use of a practical applications database', *Water Science and Technology*, 63(10), pp. 2164–2182. doi: 10.2166/wst.2011.368.

Henze, M. *et al.* (2000) *Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*, *Water Intelligence Online*. Edited by IWA Task Group. doi: 10.2166/9781780402369.

Henze, Mogens *et al.* (2017) *Tratamiento biológico de aguas residuales: Principios, modelación y diseño*, *Tratamiento biológico de aguas residuales: Principios, modelación y diseño*. London, UK: IWA Publishing. doi: 10.2166/9781780409146.

Howe, Kerry J. *et al.* (2012) *Principles of water treatment*. Hoboken, New Jersey: WILEY.

Hulsbeek, J. J. W. *et al.* (2002a) 'A practical protocol for dynamic modeling of activated sludge systems', *Water Science and Technology*, 45(6), pp. 127–136. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/11380174>.

Hulsbeek, J. J. W. *et al.* (2002b) 'A practical protocol for dynamic modelling of activated sludge systems', *Water Science and Technology*, 45(6), pp. 127–136.

Hydromantis Inc. (2013) 'GPS-X User's Guide'. Hydromantis Environmental Software Solutions, Inc., pp. 1–269.

Hydromantis Inc. (2015a) 'GPS- X User ' s Guide. Version 6.5'. Hydromantis Environmental Software Solutions, Inc., p. 268.

Hydromantis Inc. (2015b) 'GPS-X Technical Reference. Version 6.5'. Hydromantis Environmental Software Solutions, Inc., p. 491.

Hydromantis Inc. (2015c) 'Gps-X Tutorial Guide. Version 6.5'. Hydromantis Environmental Software Solutions, Inc., p. 121.

- Janus, T. (2014) 'Integrated mathematical model of a MBR reactor including biopolymer kinetics and membrane fouling', *Procedia Engineering*. Elsevier B.V., 70, pp. 882–891. doi: 10.1016/j.proeng.2014.02.098.
- Jeppsson, Ulf (1996) *Modelling aspects of wastewater treatment processes*. Lund Institute of Technology.
- Khanna, Shilpi and Srivastava, Ashok K. (2005a) 'A simple structured mathematical model for biopolymer (PHB) production', *Biotechnology Progress*, 21(3), pp. 830–838. doi: 10.1021/bp0495769.
- Khanna, Shilpi and Srivastava, Ashok K. (2005b) 'Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates', *Process Biochemistry*, 40(1), pp. 607–619. doi: 10.1016/j.procbio.2004.01.053.
- Leyva-Díaz, J. C. *et al.* (2014) 'Kinetic modeling and microbiological study of two-step nitrification in a membrane bioreactor and hybrid moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor for wastewater treatment', *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*. Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.cej.2014.07.136.
- Liu, Marian (2018) *La gran mancha de basura del Pacífico es ahora tres veces más grande que Francia | CNN*. Available at: <https://cnnespanol.cnn.com/2018/03/23/la-gran-mancha-de-basura-del-pacifico-es-ahora-tres-veces-mas-grande-que-francia/> (Accessed: 8 July 2019).
- Loeza, Diana Isela (2017) *Producción de bioplásticos integrada a un tratamiento de aguas residuales en un biorreactor con membranas sumergidas*. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- Van Loosdrecht, Mark C. M. and Henze, Mogens (1999) 'Maintenance, endogeneous respiration, lysis, decay and predation', *Water Science and Technology*. International Association on Water Quality, 39(1), pp. 107–117. doi: 10.1016/S0273-1223(98)00780-X.
- Maldonado, Alejandra (2012) *La complejidad de la problemática ambiental de los residuos plásticos: una aproximación al análisis narrativo de política pública en Bogotá, 2012*. Universidad Nacional de Colombia.
- Mannina, Giorgio *et al.* (2019) 'Bioplastic recovery from wastewater: A new protocol for polyhydroxyalkanoates (PHA) extraction from mixed microbial cultures', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, pp. 361–369. doi: 10.1016/j.biortech.2019.03.037.
- Mannina, Giorgio and Viviani, Gaspare (2009) 'Hybrid moving bed biofilm reactors: an effective solution for upgrading a large wastewater treatment plant', *Water Science and Technology*, 60(5), pp. 1103–1116. doi: 10.2166/wst.2009.416.
- Mejía, Alejandro (2017) *Remoción de nitrógeno amoniacal en el reactor de lecho móvil de un sistema acuícola recirculado*. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- More, T. T. *et al.* (2012) 'Biochemical diversity of the bacterial strains and their biopolymer producing capabilities in wastewater sludge', *BIORESOURCE TECHNOLOGY*. Elsevier Ltd, 121, pp. 304–311. doi: 10.1016/j.biortech.2012.06.103.

Ocampo, Carlos, Colorado, Santiago and Ramírez, Margarita (2015) 'Modeling of microbial growth and ammonia consumption at different temperatures in the production of a polyhydroxyalkanoate (PHA) biopolymer', *Journal of Applied Research and Technology*, 13(5), pp. 498–503. doi: 10.1016/j.jart.2015.10.001.

Ortíz, María (2013) 'El impacto de los plásticos en el ambiente', *La Jornada Ecológica*, pp. 5–7. Available at: <http://www.jornada.unam.mx/2013/05/27/eco-f.html>.

Peláez, Alejandro and Mejía, Sergio (2000) 'Conceptos básicos de modelación matemática y simulación computacional de sistemas biológicos, una herramienta útil para la docencia y la investigación', *CES Odontología*, 13, pp. 51–55.

Petersen, Britta *et al.* (2002) 'A Comprehensive Model Calibration Procedure For Asm1', *ResearchGate*, (1). doi: 10.2175/193864701790864395.

Plattes, M. *et al.* (2007) 'Modelling and dynamic simulation of a moving bed bioreactor using respirometry for the estimation of kinetic parameters', 33, pp. 253–259. doi: 10.1016/j.bej.2006.11.006.

Reddy, C. S. K. *et al.* (2003) 'Polyhydroxyalkanoates: An overview', *Bioresource Technology*, 87(2), pp. 137–146. doi: 10.1016/S0960-8524(02)00212-2.

Rogel Dorantes, Javier Arturo (2013) *Determinación de los parámetros cinéticos de un lodo-modelo para estudiar la minimización de los sólidos, en un proceso biológico de tratamiento de agua residual*. Universidad Autónoma del Estado de México.

Salehizadeh, H. and Van Loosdrecht, M. C. M. (2004) 'Production of polyhydroxyalkanoates by mixed culture: Recent trends and biotechnological importance', *Biotechnology Advances*, 22(3), pp. 261–279. doi: 10.1016/j.biotechadv.2003.09.003.

Shirazian, Saeed *et al.* (2012) 'Hydrodynamics and mass transfer simulation of wastewater treatment in membrane reactors', *Desalination*. Elsevier B.V., 286, pp. 290–295. doi: 10.1016/j.desal.2011.11.039.

Sin, Gürkan *et al.* (2005) 'A critical comparison of systematic calibration protocols for activated sludge models: A SWOT analysis', *Water Research*, 39(12), pp. 2459–2474. doi: 10.1016/j.watres.2005.05.006.

Stephenson, Tom *et al.* (2006) *Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*. London, UK: IWA Publishing. doi: 10.1007/s13398-014-0173-7.2.

Stuetz, Richard (2009) *Principles of Water and Wastewater Treatment Processes*. London, UK: IWA Publishing.

Tchobanoglous, George *et al.* (2014) *Wastewater Engineering Treatment and Resource Recovery. Fifth Edition. Metcalf & Eddy., Livestock Research for Rural Development*. Edited by Metcalf and Eddy - AECOM. New York, U.S.A.: McGraw-Hill. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.asw.2013.04.001>  
[http://journals.cambridge.org/abstract\\_S0140525X00005756](http://journals.cambridge.org/abstract_S0140525X00005756)  
<http://www.br-ie.org/pub/index.php/rbie/article/view/1293>  
<http://www-psych.nmsu.edu/~pfoltz/reprints/Edmedia99.html>  
<http://urd>

Di Trapani, Daniele *et al.* (2010) 'Quantification of kinetic parameters for heterotrophic bacteria via respirometry in a hybrid reactor', *Water Science and Technology*, 61(7), pp. 1757–1766. doi: 10.2166/wst.2010.970.

Urtuvia, Viviana *et al.* (2014) 'Bacterial production of the biodegradable plastics polyhydroxyalkanoates', *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V., 70, pp. 208–213. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2014.06.001.

Valero, Manuel, Ortegón, Yamileth y and Uscategui, Yomaira (2013) 'Biopolímeros: avances y perspectivas', *Dyna*, 80(181), pp. 171–180. Available at: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49628728019>.

Vera, L. M. (2009) 'Una Alternativa De Tratamiento Para La Reutilización Del Agua. Los Biorreactores De Membranas', *Tecnología Química*, XXIX(3), pp. 12–16.

Wang, Ying, Yin, Jin and Chen, Guo Qiang (2014) 'Polyhydroxyalkanoates, challenges and opportunities', *Current Opinion in Biotechnology*. Elsevier Ltd, 30, pp. 59–65. doi: 10.1016/j.copbio.2014.06.001.

Wyffels, Stijn *et al.* (2004) 'Modeling and Simulation of Oxygen-Limited Partial Nitrification in a Membrane-Assisted Bioreactor ( MBR )'. doi: 10.1002/bit.20008.