THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. YUSMEL GONZALEZ HERNANDEZ

le jeudi 20 décembre 2018

Titre :

Modélisation et simulation d'un bioréacteur à membranes immergées pour le traitement des eaux usées urbaines et hospitalières

---

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

MME CLAIRE ALBASI

M. ULISES JAUREGUI HAZA

Rapporteurs :

M. CARLOS MORON-ALVAREZ, CUJAE LA HAVANE

M. GALO CARILLO LE ROUX, UNIVERSIDAD DE SAO PAULO

Membre(s) du jury :

Mme ILEANA PEREDA REYES, CUJAE LA HAVANE, Président

Mme CLAIRE ALBASI, CNRS TOULOUSE, Membre

Mme MARION ALLIET, INP TOULOUSE, Membre

M. ULISES JAUREGUI HAZA, INSTEC LA HAVANE, Membre

República de Cuba

Instituto Superior de Tecnología y Ciencias Aplicadas,
Universidad de la Habana

Modelación y simulación de biorreactores con membranas sumergidas para el tratamiento de aguas residuales urbanas y hospitalarias

Tesis en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas

Yusmel González Hernández

La Habana 2018

República de Cuba

Instituto Superior de Tecnología y Ciencias Aplicadas, Universidad de la Habana

Facultad de Medio Ambiente, Departamento de Medio Ambiente

Modelación y simulación de biorreactores con membranas sumergidas para el tratamiento de aguas residuales urbanas y hospitalarias

Tesis en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas

Autor: MSc. Yusmel González Hernández

Tutores: Dr. Ulises Javier Jáuregui Haza

Dra. Claire Albasi

Cotutora: Dra. Marion Alliet

La Habana 2018

A mi abuela Concha, que siempre la llevo en mi corazón…
A mi abuelo Mario, por su amor y cariño, por su ejemplo, que me ha conducido hasta aquí…
A mis padres y hermanos…
A mis amigos…
A mi brujita…
A los que confiaron en mí…

A mis padres, mi abuelo, mis hermanos y tios…por el amor, el cariño y el apoyo que siempre me han brindado…

A mi otra familia de Marianao…por el apoyo, el amor y el cariño que siempre me han brindado en todo momento…

A mis amigos, en especial a la rana, por su amistad y constante apoyo incondicional…

A mi brujita, por su amor y el cariño, por su compañia y apoyo incondicional en los momentos más difíciles…

A mi nueva familia de Cojímar, por acogerme como un hijo más, con mucho cariño y respeto…

A mi tutor y amigo Ulises, por su amistad y respeto, por su apoyo incondicional y sus buenos consejos en los momentos más difíciles y, por confiar en mí para la realización de este trabajo…

A mi gran amiga Isariebel, por su aporte a este trabajo, por su amistad, su apoyo incondicional en todo momento…

A mis tutoras francesas Claire y Marion, por el apoyo brindado, por sus aportes y la confianza depositada en mí para el desarrollo de este trabajo…

A mi querida Sylvie, por su aporte a esta tesis, y por aguantarme y ser paciente durante nuestras largas horas de discusión en el respirómetro…

A mis compañeros de trabajo, por el apoyo que me han brindado y por aguantarme todos estos largos años de trabajo…

A los miembros del jurado, en especial a Morón y a Galo, por el interés mostrado en mi trabajo y la calidad de sus comentarios…

A todos los que de una manera u otra han contribuido con su granito de arena a la realización de este trabajo…

¡Muchas gracias a todos!

"La mayoría de las ideas fundamentales de la ciencia son esencialmente sencillas y por regla general pueden ser expresadas en un lenguaje comprensible para todos"

"Todo debe simplificarse hasta donde sea posible, pero nada más"

Albert Einstein

En la presente tesis se estudió la modelación de biorreactores con membranas sumergidas (BMS) y su evaluación con valores experimentales de BMS a escala de laboratorio y piloto, para el tratamiento de efluentes residuales urbanos y hospitalarios, respectivamente. El objetivo principal de este trabajo fue desarrollar un modelo global integrando el modelo biológico con el modelo de colmatación de la membrana, con una mejor precisión, consistencia y calibración en la descripción del funcionamiento de estos sistemas. Para ello se desarrolló un nuevo modelo biológico partiendo del modelo de lodos activados ASM3 (del inglés Activated Sludge Model n°3), incluyendo el crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato, y la producción de sustancias poliméricas extracelulares (SPE) enlazadas y solubles. Las SPE enlazadas y solubles junto con los sólidos suspendidos totales (SST) constituyeron las principales variables de enlace con el nuevo modelo de colmatación de la membrana, teniendo en cuenta la influencia de estas sustancias en la porosidad de la torta. Se desarrolló un nuevo procedimiento de identificación de los parámetros para la calibración teniendo en cuenta la influencia de los mismos en el modelo y el grado de incertidumbre con el cual se conocen. Este procedimiento permitió la calibración y validación exitosa de los nuevos modelos desarrollados, empleando los datos procedentes de los sistemas estudiados. Al mismo tiempo, se adaptó una metodología para el fraccionamiento de la materia carbonada de acuerdo a los modelos ASM teniendo en cuenta el fenómeno de almacenamiento de sustrato. Finalmente, se realizó un estudio de sensibilidad paramétrica donde el modelo integrado logró responder adecuadamente ante las perturbaciones realizadas a las principales variables que influyen sobre el proceso de colmatación de la membrana, obteniéndose, en la mayoría de los casos, una alta correspondencia con lo reportado en la literatura, evidenciando una vez más el carácter fenomenológico y la validez del nuevo modelo desarrollado.

Dans cette thèse, la modélisation d'un bioréacteur à membranes immergées (BaMI) et son évaluation avec des valeurs expérimentales de BaMI à l'échelle du banc et à l'échelle pilote pour le traitement des effluents résiduels urbains et hospitaliers, ont été étudiées respectivement. L'objectif principal de ce travail était de développer un nouveau modèle intégré plus phénoménologique pour la description du fonctionnement de ces systèmes. A cet effet, un nouveau modèle biologique a été développé en utilisant le modèle de boues activés 3 (ASM3 du l'anglais activated sludge model) et en tenant en compte la croissance et le stockage de substrat simultané, et la production de substances polymères extracellulaires solubles et liées, qui, conjointement avec des solides en suspension totales ont été les principales variables de lien avec le nouveau modèle de colmatage de la membrane, en tenant compte de l'influence de ces substances sur la porosité du gâteau. Une nouvelle procédure d'identification des paramètres pour la calibration en prenant en compte leurs influence sur le modèle et leur incertitude a été développé. Cette procédure a permis de calibrer et de valider avec succès les nouveaux modèles développés, en utilisant les données des systèmes étudiés. Parallèlement, une nouvelle méthodologie a été développée pour le fractionnement de la matière carboné selon les modèles ASM en tenant compte du phénomène de stockage du substrat. Enfin, une étude de la sensibilité paramétrique a été réalisé, où le modèle intégré a répondu de manière adéquate aux variations des principales variables qui influent sur le colmatage de la membrane, avec une élevée correspondance entre la plupart des cas et ce qui a été rapporté dans la littérature, mettant en évidence une fois de plus le caractère phénoménologique et la validité du nouveau modèle développé.

This thesis presents the modelling of a submerged membrane bioreactor (SMBR) using experimental values coming from SMBR at laboratory and pilot scale, for the treatment of urban and hospital wastewater respectively. The main objective of this work was to develop a global model integrating a biological model and a model for membrane fouling, with upgraded precision, consistency and calibration in the description of the functioning of these systems. For this, concerning the biological model, an evolution of the Activated Sludge Model 3 (ASM3), including the simultaneous growth and substrate storage, and the bound and soluble extracellular polymeric substances (EPS) production was proposed. The concentration of these EPS joined to those of the total suspended solids (TSS) are the variables transmitted to the new version of the membrane fouling model. This last one can take into account the influence of these substances in the cake porosity. A new procedure was developed to calibrate the parameters taking into account their influence on the model and their uncertainty. This procedure used the data obtained on experimental SMBR and respirometry. It allowed the calibration and successful validation of the developed model. At the same time, a methodology was adapted for the carbon material fractionation according to the ASM models taking into account the phenomenon of substrate storage. Finally, a parametric sensitivity study was conducted, where the global model achieved to respond adequately to the perturbations of the main variables that influence on the membrane fouling process. The high correspondence obtained between numerical and experimental results, as well as the ability of the model to explain most of the cases reported in the literature, evidence the relevance of phenomena considered in the model. Thus, the developed model is justified and the interest of the phenomenological feature of the model is highlighted.

Sobre el tema el autor ha publicado los siguientes artículos:

1. González-Hernández, Y., Jáuregui Haza, U. J., Albasi, C., Alliet, M. (2016). Understanding the influence of operating parameters through in silico optimization of energy consumption of submerged membrane bioreactor for urban wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment, 57*(35), 16363-16375.
2. Quesada, I., Gonzalez-Hernández, Y., Schetrite, S., Budzinski, H., Le Menach, K., Lorain, O., . . . Abdelaziz, D. (2015). PANACÉE: évaluation du fonctionnement d'un bioréacteur à membranes immergées traitant des effluents hospitaliers d'oncologie. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 28*(1), 1-6.
3. González-Hernández, Y., Jáuregui-Haza, U. J., Albasi, C., Alliet, M. (2014). Development of a Submerged Membrane Bioreactor simulator: a useful tool for teaching its functioning. *Education for Chemical Engineers, 9*, 32-41. doi: 10.1016/j.ece.2014.03.001
4. González-Hernández, Y., Zarragoitia, A. G., Jáuregui-Haza, U. J., Alliet, M., Albasi, C. (2013). Modelación y optimización de biorreactores con membranas para el tratamiento de aguas residuales. *Revista CENIC Ciencias Químicas, 44*, 125-132.

Sobre el tema el autor ha participado en los siguientes eventos científicos:

1. González-Hernández Y., Quesada I., Schetrite S., Alliet M., Albasi C., Jáuregui U. Los Biorreactores con Membranas Sumergidas como tecnología emergente para el tratamiento de aguas residuales urbanas. **XIV Congreso Internacional de Investigación Científica**, 6-8 de junio 2018, Santo Domingo, República Dominicana. Presentación oral.
2. González-Hernández Y., Albasi C., Alliet M Jáuregui U. Stoichiometry and kinetics of hospital wastewater treatment in a submerged membrane bioreactor. **GPE –6th International Congress on Green Process Engineering**, 3-6 Junio 2018 – Toulouse (France).
3. González-Hernández, Y., Quesada, I., Shetrite, S., Jáuregui-Haza, U., Alliet, M., Albasi, C. Funcionamiento de un biorreactor piloto con membranas sumergidas para el tratamiento de aguas residuales hospitalarias, **3er Congreso Internacional de Investigación-Desarrollo e Innovación Tecnológica en la Industria Biofarmacéutica (IDIFARMA2016)**, 6-9 diciembre 2016, Palacio de las Convenciones, La Habana, Cuba. Presentación oral.

4. González-Hernández, Y., Jáuregui-Haza, U., Alliet, M., Albasi, C. Modelling of activated sludges considering growth and simultaneous storage and extracellular polymeric substances production, **20th General Meeting and Biennial Conference of The Caribbean Academy of Sciences**, November 2016 Fort Royal Langley Resort, Deshaies, Guadeloupe. Presentación oral.
5. González-Hernández, Y., Jáuregui-Haza, U., Alliet, M., Albasi, C. Desarrollo de un simulador de un biorreactor con membranas sumergidas: una herramienta útil para enseñar su funcionamiento, **Universidad 2016. 10mo Congreso Internacional de Educación Superior**, 15-19 febrero 2016, Palacio de las Convenciones, La Habana, Cuba. Presentación oral
6. González-Hernández, Y., Alliet, M., Jáuregui-Haza, U., Albasi, C. Development of a Submerged Membrane Bioreactor simulator: a useful tool for teaching its functioning. **X Congreso Internacional de Investigación Científica,** 12-13 junio, 2014, República Dominicana. Presentación oral
7. González-Hernández, Y., Quesada, I., Shetrite, S., Alliet, M., Jáuregui-Haza, U., Albasi, C. Functioning of a submerged membrane bioreactor for the treatment of hospital wastewater. **VIII Simposio Universitario Iberoamericano sobre Medio Ambiente (SUIMA 2014)**. Presentación oral.
8. González-Hernández, Y., Quesada, I., Shetrite, S., Alliet, M., Jáuregui-Haza, U., Albasi, C. Wastewater treatment using Submerged Membrane Bioreactor: experimental and modelling applied to hospital effluent. **The 10th International Congress on Membranes and Membrane processes (ICOM 2014)**. Poster.
9. González-Hernández, Y., González-Enriquez, P., Jáuregui-Haza, U., Alliet, M., Albasi, C. Optimisation “in silico” des paramètres opératoires d’un Bioréacteur a Membranes Immergées pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. **XIVeme Congrès SFGP 2013** - du 8 au 10 octobre 2013, Lyon, France. Presentación oral.
10. Jáuregui-Haza, U., González-Hernández, Y., Albasi, C. Los Biorreactores con Membranas Sumergidas como tecnología emergente para el tratamiento de aguas residuales urbanas. **IX Congreso Internacional Interdisciplinario de Investigación Científica**, 13-14 de junio 2013, Santo Domingo, República Dominicana. Presentación oral.

TABLA DE CONTENIDOS

INTRODUCCIÓN 1

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO Y REFERENCIAL 6

1.1. Procesos de tratamiento de aguas residuales basados en lodos activados 6

1.2. Biorreactores con membranas 7

1.3. Modelación matemática de los sistemas con BM 9

1.3.1. Modelación del sistema biológico 10

1.3.1.1. Crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato 11

1.3.1.2. Estequiometría de la utilización de la materia carbonada considerando el fenómeno de crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato 13

1.3.1.3. Producción de sustancias poliméricas extracelulares enlazadas y solubles 15

1.3.1.3.1. Sustancias poliméricas enlazadas 15

1.3.1.3.2. Sustancias poliméricas solubles 20

1.3.2. Modelación del proceso de colmatación de la membrana 21

1.3.2.1. Factores que influyen en el proceso de colmatación de la membrana 21

1.3.2.2. Influencia de las sustancias poliméricas extracelulares en el proceso de colmatación de la membrana 24

1.3.2.2.1. Sustancias poliméricas extracelulares enlazadas al flóculo 25

1.3.2.2.2. Sustancias poliméricas extracelulares solubles 27

1.4. Calibración de modelos dinámicos de lodos activados 28

1.5. Consideraciones finales 37

CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS 39

2.1. Descripción de las instalaciones experimentales 39

2.1.1. BMS a escala de laboratorio 39

2.1.2. BMS a escala piloto 39

2.2. Caracterización del residual de entrada, del lodo y del efluente del BMS a escala piloto 41

2.2.1. Sólidos suspendidos totales 42

2.2.2. Demanda química de oxígeno 42

2.2.3. Nitrógeno 42

2.3. Estudios de respirometría 43

2.3.1. Respirómetro 43

2.3.2. Parámetros estequiométricos 44

2.3.2.1. Coeficiente de rendimiento heterótrofo 44

2.3.3. Fraccionamiento de la DQO y del nitrógeno 45

2.4. Estudio de la influencia de los principales parámetros del sistema en el proceso de colmatación de la membrana. 47

CAPÍTULO III. MODELACIÓN MATEMÁTICA 48

3.1. Modelación del sistema biológico 48

3.1.1. El crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato y la producción de sustancias poliméricas extracelulares solubles y enlazadas 48

3.1.2. Desarrollo de la matriz de Petersen 49

3.2. Modelación del proceso de colmatación de la membrana 53

3.2.1. Fenómenos tomados en consideración para la modelación del proceso de colmatación de la membrana 55

3.2.2. Modelación del proceso de deposición de partículas de lodo 56

3.2.2.1. Determinación de la masa de la torta 56

3.2.3. Masa soluble adherida a las paredes de los poros de la membrana y en el interior de la torta 59

3.2.3.1. Masa de las sustancias poliméricas extracelulares solubles adherida a las paredes de los poros 59

3.2.3.2. Masa de sustancias poliméricas extracelulares solubles retenida en la torta 59

3.2.4. Cálculo de las resistencias 60

3.2.4.1. Resistencia de la torta 60

3.2.4.2. Resistencia por obstrucción de los poros 62

3.3. Modelo integrado 63

3.4. Calibración del modelo integrado 64

3.4.1. Calibración del modelo biológico 64

3.4.1.1. Determinación global de los parámetros que se pueden calibrar en el modelo 64

3.4.1.2. Análisis y verificación de los datos experimentales disponibles 65

3.4.1.3. Determinación de las variables respuestas 65

3.4.1.4. Identificación de parámetros 65

3.4.1.5. Establecimiento de los rangos de trabajo de todos los parámetros del modelo y su clase de acuerdo a la clasificación propuesta por Brun et al. [164] 66

3.4.1.6. Estudio de sensibilidad 66

3.4.1.7. Cálculo del nivel de identificación 67

3.4.1.8. Ajuste de los parámetros seleccionados 67

3.4.2. Calibración del modelo de colmatación de la membrana 67

3.5. Implementación del modelo 68

3.6. Estrategia de calibración y validación del modelo integrado 68

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 71

4.1. Caracterización del BMS piloto 71
4.1.1. Caracterización del residual de entrada y de los lodos 71
4.1.1.1. Sólidos suspendidos totales 71
4.1.1.2. Demanda química de oxígeno 72
4.1.1.3. Nitrógeno 73
4.1.2. Coeficiente de rendimiento heterótrofo 75
4.1.3. Fraccionamiento de la DQO y del nitrógeno del residual de entrada 77
4.1.4. Conclusiones parciales 78
4.2. Calibración del modelo biológico 79
4.2.1. Datos experimentales de Zarragoitia-González [39] 80
4.2.1.1. Sensibilidad paramétrica del modelo MBS1 80
4.2.1.2. Identificación de los parámetros del modelo MBS1 a calibrar 81
4.2.1.3. Ajuste de los parámetros 83
4.2.2. Datos experimentales del BMS piloto 87
4.2.2.1. Estudio de la cinética de degradación del sustrato fácilmente biodegradable y el material almacenado 87
4.2.2.2. Fraccionamiento de la DQO del residual de entrada teniendo en cuenta el crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato 92
4.2.2.3. Simulación del proceso de degradación del agua residual hospitalaria 94
4.2.2.4. Sensibilidad paramétrica del modelo biológico global 97
4.2.2.5. Identificación de los parámetros del modelo biológico global a calibrar 98
4.2.2.6. Ajuste de los parámetros del modelo biológico global 101
4.3. Calibración del modelo de colmatación de la membrana como parte del modelo integrado 105
4.3.1. Datos experimentales de Zarragoitia-González [39] 105
4.4. Influencia de las variables de proceso del BMS piloto en el proceso de colmatación de la membrana 111
CONCLUSIONES 115
RECOMENDACIONES 117
BIBLIOGRAFÍA 118
ANEXOS 127

NOMENCLATURA

a	Constante empírica
ASM	Modelos de lodos activados (del inglés: activated sludge model)
ATU	Alliotiurea
b	Constante empírica
b_d	Coeficiente de lisis celular (d^{-1})
BM	Biorreactores con membranas
BME	Biorreactor con membranas externas
BMS	Biorreactor con membranas sumergidas
c	Constante empírica
C_d	Coeficiente de arrastre
C_k	Concentración del componente k de la matriz de Petersen
C_S	Concentración de las SPE solubles en el interior del reactor biológico (gDQO L^{-1})
C_{ss}	Concentración de SST (g L^{-1})
d	Constante empírica
D_K	Determinante
d_p	Diámetro del flóculo (m)
DQO	Demanda química de oxígeno
$DQO_{tot,ent}$	Demanda química de oxígeno total del residual de entrada (mgDQO L^{-1})
E_i	Eficiencia respecto al parámetro i
EL	Edad del lodo
ERM	Error relativo medio (%)
F_{ar}	Fuerza de arrastre
F_{as}	Fuerza de ascensión
$f_{EPSb(t)}$	Relación entre la masa de SPE y SST en el interior del reactor (gX_{EPS} $(gX_{TSS})^{-1}$)
f_i	Fracción de masa de partículas de lodo activado
$f_{SB_XEPS_hyd}$	Fracción de S_B generada durante la hidrólisis de X_{EPS} ($gDQO_{SB}$ $(gDQO_{XEPS})^{-1}$)
f_{STO}	Fracción de S_B empleada para producir $X_{OHO,\ Stor}$ ($gDQO_{SSTO}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$)
$f_{SU_XCB,hyd}$	Fracción de S_U generada durante la hidrólisis de X_{CB} ($gDQO_{SU}$ $(gDQO_{XCB})^{-1}$)
f_{XP}	Fracción de X_{Bio} que se convierte en X_{EPS} ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XBio})^{-1}$)
$f_{XU_Bio,lys}$	Fracción de X_U generada durante la muerte celular ($gDQO_{XU}$ $(gDQO_{XBio})^{-1}$)
G	Intensidad de cizallamiento
GLUE	Estimación de la Probabilidad e incertidumbre generalizada (del inglés: Generalized Likelihood Uncertainty Estimation)
IAWQ	Asociación Internacional de la Calidad del Agua (del inglés International Association of Water Quality)

i_{Charge_SNHx}	Factor de conversión de NHx en carga
i_{Charge_SNOx}	Factor de conversión de NO_3 en carga
i_{COD_N2}	Factor de conversión de N_2 en DQO ($gDQO\ gN^{-1}$)
i_{COD_NO3}	Factor de conversión de NO_3 en DQO ($gDQO\ gN^{-1}$)
i_{N_SB}	Contenido de N en S_B ($gN\ (gDQO_{SB})^{-1}$)
i_{N_SBAP}	Contenido de N en S_{BAP} ($gN\ (gDQO_{SBAP})^{-1}$)
i_{N_SU}	Contenido de N en S_U ($gN\ (gDQO_{SU})^{-1}$)
i_{N_SUAP}	Contenido de N en S_{UAP} ($gN\ (gDQO_{SUAP})^{-1}$)
i_{N_XBio}	Contenido de N en X_{Bio} ($gN\ (gDQO_{XBio})^{-1}$)
i_{N_XCB}	Contenido de N en XC_B ($gN\ (gDQO_{XCB})^{-1}$)
i_{N_XEPS}	Contenido de N en X_{EPS} ($gN\ (gDQO_{XEPS})^{-1}$)
i_{N_XU}	Contenido de N en X_U ($gN\ (gDQO_{XU})^{-1}$)
$i_{NO3,N2}$	Factor de conversión para la reducción de NO_3 a N_2
J	Caudal de filtración ($m^3\ m^{-2}\ d^{-1}$)
k_1	Coeficiente de formación de las SPE relacionado con el crecimiento de los microorganismos ($gDQO_{XEPS}\ (gDQO_{XBio})^{-1}$)
k_2	Coeficiente de formación de SPE no relacionado con el crecimiento de los microorganismos ($gDQO_{XEPS}\ (gDQO_{XBio})^{-1}$)
$K_{ALK,ANO}$	Coeficiente de saturación media para S_{ALK} (Autótrofos) ($mmolHCO_3^-\ L^{-1}$)
$K_{ALK,OHO}$	Coeficiente de saturación media para S_{ALK} para X_{OHO} (Heterótrofos) ($mmolHCO_3^-L^{-1}$)
$K_{BAP,OHO}$	Coeficiente de saturación media para S_{BAP} (Heterótrofos) ($mgDQO\ L^{-1}$)
k_c	Constante relacionada con las características de la torta (m^{-2})
k_d	Coeficiente de lisis celular (d^{-1})
k_{EPS}	Coeficiente de formación de las SPE relacionado con el crecimiento de los microorganismos ($gDQO_{XEPS}\ (gDQO_{XBio})^{-1}$)
$K_{EPS,hyd}$	Coeficiente de saturación media para X_{EPS}/X_{Bio} ($gDQO_{XEPS}\ (gDQO_{XOHO})^{-1}$)
k_{EPSsc}	Coeficiente que regula el efecto obstaculizador de la masa de SPE adherida previamente a la torta (kg/m^2)
k_{EPSsp}	Coeficiente que regula el efecto obstaculizador de la masa de SPE adherida previamente a los poros ($kg\ m^{-2}$)
K_m	Constante relacionada con la membrana (m^{-1})
$K_{NHx,ANO}$	Coeficiente de saturación media para S_{NHx} (Autótrofos) ($mgN\ L^{-1}$)
$K_{NHx,OHO}$	Coeficiente de saturación media para S_{NHx} (Heterótrofos) ($mgNL^{-1}$)
$K_{NOx,OHO}$	Coeficiente de saturación media para S_{NOx} (Heterótrofos) ($mgNL^{-1}$)
$K_{O2,ANO}$	Coeficiente de saturación media para S_{O2} (Autótrofos) ($mgO_2\ L^{-1}$)
$K_{O2,OHO}$	Coeficiente de saturación media para S_{O2} (Heterótrofos) ($mgO_2\ L^{-1}$)

K_P	Coeficiente de saturación del sustrato utilizado (g L^{-1})
K_{Pdiss}	Coeficiente de saturación media para la relación X_{EPS}/X_{Bio} ($gDQO_{XEPS}$ ($gDQO_{XBio}$)$^{-1}$)
K_S	Coeficiente de saturación media de S ($mgDQO_S$ L^{-1})
$K_{SB,OHO}$	Coeficiente de saturación media para S_B ($mgDQO$ L^{-1})
K_{Stor_OHO}	Coeficiente de saturación media para $X_{OHO,Stor}/X_{OHO}$ ($gDQOX_{OHO,Stor}$ ($gDQO_{XOHO}$)$^{-1}$)
k_{UAP}	Coeficiente de formación de PAU ($gDQO_{SUAP}$ ($gDQO_{XBio}$)$^{-1}$)
$K_{UAP,OHO}$	Coeficiente de saturación media para S_{UAP} (Heterótrofos) ($mgDQO$ L^{-1})
$K_{XCB,hyd}$	Coeficiente de saturación media para XC_B/X_{OHO} ($gDQO_{XCB}$ ($gDQO_{XOHO}$)$^{-1}$)
$m_{ANO,Ax}$	Velocidad de respiración endógena de los X_{ANO} (Anóxico) (d^{-1})
$m_{ANO,Ox}$	Velocidad de respiración endógena de los X_{ANO} (Aerobio) (d^{-1})
M_{Antes}	Masa del filtro antes de la filtración
$M_{c(t)}$	Masa del material coloidal atrapado en la torta en el tiempo t (kg m^{-2})
$M_{Después}$	Masa del filtro después de la filtración y secado
$M_{EPSb(t)}$	Masa de SPE enlazadas al flóculo contenida en la torta de lodo formada en el tiempo t (kg m^{-2})
M_{EPSsc}	Masa de SPE solubles dentro de la torta de lodo (kg m^{-2})
$M_{EPSsc(t)}$	Masa de SPE soluble contenida en la torta de lodo formada en el tiempo t (kg m^{-2})
$M_{EPSsp(t)}$	masa de SPE soluble depositada en el interior de los poros de la membrana en el tiempo t (kg m^{-2})
MF	Microfiltración
$m_{OHO,Ax}$	Velocidad de respiración endógena de los X_{OHO} (Anóxico) (d^{-1})
$m_{OHO,Ox}$	Velocidad de respiración endógena de los X_{OHO} (Aerobio) (d^{-1})
M_{sf}	Masa de la torta dinámica (kg m^{-2})
$M_{ss(i)}$	Masa de lodo retenida después de un ciclo de filtración y de aireación con burbujas gruesas (kg m^{-2})
$m_{Stor,Ax}$	Velocidad de respiración endógena de los $X_{OHO,Stor}$ (Anóxico) (d^{-1})
$m_{Stor,Ox}$	Velocidad de respiración endógena de los $X_{OHO,Stor}$ (Aerobio) (d^{-1})
NIP_{ij}	Nivel de identificación paramétrica de la salida del modelo y_i respecto al parámetro x_j.
OI	Ósmosis inversa
PAB	Productos asociados a la biomasa
PAU	Productos asociados al uso
PHB	Polihidroxibutirato
P_i	Presión a la entrada del módulo de membrana (Pa)
PMS	Productos microbianos solubles
P_p	Presión del permeado (Pa)
PS	Polisacáridos
PTM	Presión transmembranal (Pa)
$PTM_{i,exp}$	Valor experimental de PTM (Pa)
$PTM_{i,mod}$	Valor de PTM de salida del modelo (Pa)

PTM_m	Presión transmembranal media a través de la membrana (Pa)
q	Velocidad específica de utilización del sustrato (gDQO $(gDQO_{XBio})^{-1}$ d^{-1})
q_a	Intensidad de aireación (L m^{-2} s^{-1})
Q_{en}	Caudal de entrada (L h^{-1})
Q_{sal}	Caudal de salida (L h^{-1})
q_{SB_Stor}	Constante de velocidad de almacenamiento de $X_{OHO,Stor}$ basado en S_B ($gDQO_{SB}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$ d^{-1})
q_{SBAP_Stor}	Constante de velocidad de almacenamiento de $X_{OHO,Stor}$ basado en S_{BAP} ($gDQO_{SBAP}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$ d^{-1})
q_{SUAP_Stor}	Constante de velocidad de almacenamiento de $X_{OHO,Stor}$ basado en S_{UAP} ($gDQO_{SUAP}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$ d^{-1})
$q_{XCB_SB,hyd}$	Velocidad máxima específica de la hidrólisis de XC_B ($gDQO_{XCB}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$ d^{-1})
$q_{XEPS_SBAP,hyd}$	Velocidad máxima específica de la hidrólisis de X_{EPS} ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$ d^{-1})
$R_{c(t)}$	Resistencia de la torta (m^{-1})
$R'_{c(t)}$	Resistencia específica a la filtración de la torta fija en el tiempo t (m kg^{-1})
r_{EPS}	Velocidad de formación de las SPE ($gDQO_{XEPS}$ m^{-3} d^{-1})
$r_{EPS,hyd}$	Velocidad de la hidrólisis de las SPE enlazadas ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$ d^{-1})
R_m	Resistencia intrínseca de la membrana (m^{-1})
R_{mp}	Suma de la resistencia intrínseca de la membrana y la resistencia de los poros (m^{-1})
R_p	Resistencia de los poros (m^{-1})
r_S	Velocidad de utilización del sustrato ($gDQO_S$ $(gDQO_{XBio})^{-1}$ d^{-1})
r_{sm}	Constante que regula el efecto obstaculizador de la torta de lodo sobre la obstrucción de los poros (kg m^{-2})
R_T	Resistencia total (m^{-1})
S	Concentración de sustrato (mg L^{-1})
S_{ALK}	Alcalinidad (mmolHCO_3^- L^{-1})
S_B	Concentración de sustrato fácilmente biodegradable (mgDQO L^{-1})
S_{BAP}	Concentración de PAB (mgDQO L^{-1})
sc_i	Factor de escala
S_{ij}	Sensibilidad relativa de la salida del modelo y_i respecto al parámetro x_j
$\tilde{S}_K$	Submatriz de sensibilidad normalizada de nxk que contiene aquellas columnas que corresponden al parámetro K
$\tilde{S}_K{}^T$	Traspuesta de $\tilde{S}_K$
S_{NHx}	Concentración de amonio+amoníaco (mgN L^{-1})
SN_{ij}	Sensibilidad relativa normalizada de la salida del modelo y_i respecto al parámetro x_j
S_{NOx}	Concentración de nitrato+nitrito (mgN L^{-1})
S_{O2}	Oxígeno disuelto (mgO_2 L^{-1})
SPE	Sustancias poliméricas extracelulares
S_{PMS}	Concentración de SPE solubles (mgDQO L^{-1})

SST	Sólidos suspendidos totales
S_{STO}	Concentración de S_B empleado para producir $X_{OHO,\ Stor}$ (mgDQO L^{-1})
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
S_U	Concentración de sustrato soluble inerte (mgDQO L^{-1})
S_{UAP}	Concentración de PAU (mgDQO L^{-1})
t_{aBG}	Tiempo de aireación con burbujas gruesas (s)
t_f	Tiempo de filtración (s)
t_{paBG}	Tiempo de parada de aireación con burbujas gruesas (s)
t_{pf}	Tiempo de relajación (s)
$\hat{u}$	Velocidad máxima de crecimiento de los microorganismos (d^{-1})
UF	Ultrafiltración
V	Volumen
$Var_{exp}(i,j)$	Valor experimental i del parámetro de salida del modelo j (DQO, NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+)
$Var_{mod}(i,j)$	Valor numérico de salida del modelo i del parámetro de salida del modelo j (DQO, NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+)
VCO	Velocidad de consumo de oxígeno
V_f	Volumen de filtrado ($m^3\ m^{-2}$)
V_l	Volumen de lodo (L)
V_r	Volumen de residual (L)
X_{ANO}	Concentración de microorganismos autótrofos (mgDQO L^{-1})
X_{Bio}	Concentración de la biomasa activa (mgDQO L^{-1})
XC_B	Concentración de sustrato lentamente biodegradable (mgDQO L^{-1})
X_{EPS}	Concentración de SPE enlazadas (mgDQO L^{-1})
$X_{EPS(t)}$	Concentración de SPE en el tiempo t (g L^{-1})
X_{OHO}	Concentración de microorganismos heterótrofos (mgDQO L^{-1})
$X_{OHO,Stor}$	Concentración de material almacenado (mgDQO L^{-1})
X_{TSS}	Concentración de SST (g L^{-1})
$X_{TSS(t)}$	Concentración de SST en el tiempo t (g L^{-1})
X_U	Concentración de materia particulada inerte (mgDQO L^{-1})
Y_{ANO}	Coeficiente de rendimiento autótrofo ($gDQO_{XANO}$ $(gN_{SNOx})^{-1}$)
$Y_{SB_OHO,Ax}$	Coeficiente de rendimiento heterótrofo basado en S_B (Anóxico) ($gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$)
$Y_{SB_OHO,Ox}$	Coeficiente de rendimiento heterótrofo basado en S_B (Aerobio) ($gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$)
$Y_{SB_Stor,Ax}$	Coeficiente de rendimiento de formación de $X_{OHO,Stor}$ basado en S_B (Anóxico) ($gDQO_{XOHO,Stor}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$)
$Y_{SB_Stor,Ox}$	Coeficiente de rendimiento de formación de $X_{OHO,Stor}$ basado en S_B (Aerobio) ($gDQO_{XOHO,Stor}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$)

$Y_{SBAP_OHO,Ax}$	Coeficiente de rendimiento heterótrofo basado en S_{BAP} (Anóxico) ($gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SBAP})^{-1}$)
$Y_{SBAP_OHO,Ox}$	Coeficiente de rendimiento heterótrofo basado en S_{BAP} (Aerobio) ($gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SBAP})^{-1}$)
$Y_{SBAP_Stor,Ax}$	Coeficiente de rendimiento de formación de $X_{OHO,Stor}$ basado en S_{BAP} (Anóxico) ($gDQO_{XOHO,Stor}$ $(gDQO_{SBAP})^{-1}$)
$Y_{SBAP_Stor,Ox}$	Coeficiente de rendimiento de formación de $X_{OHO,Stor}$ basado en S_{BAP} (Aerobio) ($gDQO_{XOHO,Stor}$ $(gDQO_{SBAP})^{-1}$)
$Y_{Stor_OHO,Ax}$	Coeficiente de rendimiento heterótrofo basado en $X_{OHO,Stor}$ (Anóxico) ($gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{XOHO,Stor})^{-1}$)
$Y_{Stor_OHO,Ox}$	Coeficiente de rendimiento heterótrofo basado en $X_{OHO,Stor}$ (Aerobio) ($gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{XOHO,Stor})^{-1}$)
$Y_{SUAP_OHO,Ax}$	Coeficiente de rendimiento heterótrofo basado en S_{UAP} (Anóxico) ($gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SUAP})^{-1}$)
$Y_{SUAP_OHO,Ox}$	Coeficiente de rendimiento heterótrofo basado en S_{UAP} (Aerobio) ($gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SUAP})^{-1}$)
$Y_{SUAP_Stor,Ax}$	Coeficiente de rendimiento de formación de $X_{OHO,Stor}$ basado en S_{UAP} (Anóxico) ($gDQO_{XOHO,Stor}$ $(gDQO_{SUAP})^{-1}$)
$Y_{SUAP_Stor,Ox}$	Coeficiente de rendimiento de formación de $X_{OHO,Stor}$ basado en S_{UAP} (Aerobio) ($gDQO_{XOHO,Stor}$ $(gDQO_{SUAP})^{-1}$)

Letras griegas

$\gamma_{ANO_SBAP,Ax}$	Fracción de PAB asociadas a la muerte celular de los X_{ANO} (Anóxico) ($gDQO_{SBAP}$ $(gDQO_{XANO})^{-1}$)
$\gamma_{ANO_SBAP,Ox}$	Fracción de PAB asociadas a la muerte celular de los X_{ANO} (Aerobio) ($gDQO_{SBAP}$ $(gDQO_{XANO})^{-1}$)
$\gamma_{ANO_XEPS_D,Ax}$	Fracción de SPE asociadas a la muerte celular de los X_{ANO} (Anóxico) ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XANO})^{-1}$)
$\gamma_{ANO_XEPS_D,Ox}$	Fracción de SPE asociadas a la muerte celular de los X_{ANO} (Aerobio) ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XANO})^{-1}$)
$\gamma_{ANO_XEPS_G,Ox}$	Fracción de SPE asociadas al crecimiento de los X_{ANO} (Aerobio) ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XANO})^{-1}$)
$\gamma_{OHO_SBAP,Ax}$	Coeficiente de formación de PAB basado en X_{OHO} (Anóxico) ($gDQO_{SBAP}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$)
$\gamma_{OHO_SBAP,Ox}$	Fracción de PAB asociadas a la muerte celular de los X_{OHO} (Aerobio) ($gDQO_{SBAP}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$)
$\gamma_{OHO_XEPS_D,Ax}$	Fracción de SPE asociadas a la muerte celular de los X_{OHO} (Anóxico) ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$)
$\gamma_{OHO_XEPS_D,Ox}$	Fracción de SPE asociadas a la muerte celular de los X_{OHO} (Aerobio) ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$)
$\gamma_{OHO_XEPS_G,Ax}$	Fracción de SPE asociadas al crecimiento de los X_{OHO} (Anóxico) ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$)
$\gamma_{OHO_XEPS_G,Ox}$	Fracción de SPE asociadas al crecimiento de los X_{OHO} (Aerobio) ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$)
$\gamma_{SB_SUAP,Ax}$	Coeficiente de formación de PAU basado en S_B (Anóxico) ($gDQO_{SUAP}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$)
$\gamma_{SB_SUAP,Ox}$	Coeficiente de formación de PAU basado en S_B (Aerobio) ($gDQO_{SUAP}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$)
$\gamma_{SNHx_SUAP,Ox}$	Coeficiente de formación de PAU basado en S_{NHx} (Aerobio) ($gDQO_{SUAP}$ $(gN_{SNHx})^{-1}$)
$\gamma_{Stor_SUAP,Ax}$	Coeficiente de formación de PAU basado en $X_{OHO,Stor}$ (Anóxico) ($gDQO_{SUAP}$ $(gDQO_{XOHO,Stor})^{-1}$)
$\gamma_{Stor_SUAP,Ox}$	Coeficiente de formación de PAU basado en $X_{OHO,Stor}$ (Aerobio) ($gDQO_{SUAP}$ $gDQO_{XOHO,Stor})^{-1}$)
ΔO_{2_SB}	Consumo de oxígeno correspondiente a la degradación de S_B (mgO_2 L^{-1})
ΔO_{2_XCB}	Consumo de oxígeno correspondiente a la degradación de XC_B (mgO_2 L^{-1})
α	Coeficiente de adhesión del lodo
α_c	Resistencia específica a la filtración (m kg^{-1})
β	Coeficiente de la velocidad de erosión de las capas de lodo

γ	Coeficiente de compresión de la torta dinámica (kg m^{-3} s^{-1}))
$\gamma_{BAP,g}$	Coeficiente estequiométrico de formación de SPE asociado al crecimiento de la biomasa ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XBio})^{-1}$)
$\gamma_{EPS,d}$	Coeficiente estequiométrico de formación de SPE asociado a la lisis celular ($gDQO_{SBAP}$ $(gDQO_{XBio})^{-1}$)
γ_K	Índice de colinearidad
$\delta_{c(t)}$	Espesor de la torta de lodo en el tiempo t (m)
δ_j^{msqr}	Medida de sensibilidad
δ_m	Espesor de la membrana (µm)
$\varepsilon_{c(0)}$	Porosidad inicial sin la adhesión de partículas coloidales
$\varepsilon_{c(t)}$	Porosidad de la torta en el tiempo t
ε_j	Clase del parámetro j según su grado de incertidumbre
$\varepsilon_{m(0)}$	Porosidad de la membrana limpia
$\varepsilon_{m(t)}$	Porosidad de la membrana en el tiempo t
η_i	Variables de salida del modelo
$\eta_{uOHO,Ax}$	Factor de corrección para el crecimiento de los X_{OHO} en condiciones anóxicas
θ_j	Parámetros del modelo
$\tilde{\lambda}$	Menor autovalor de $\tilde{S}_K{}^T\tilde{S}_K$
μ	Velocidad específica de crecimiento de los microorganismos (d^{-1})
$\mu_{ANO,Max}$	Velocidad máxima de crecimiento de los X_{ANO} (d^{-1})
$\mu_{OHO,Max}$	Velocidad máxima de crecimiento de X_{OHO} (d^{-1})
μ_P	Velocidad específica de formación de las SPE enlazadas (d^{-1})
μ_{Pdiss}	Velocidad máxima específica de degradación de las SPE enlazadas (por hidrólisis o disolución) (d^{-1})
μ_s	Viscosidad del lodo (Pa s)
μ_w	Viscosidad del agua (Pa s)
ρ_c	Densidad del material coloidal (kg m^{-3})
ρ_{EPSsp}	Densidad de la SPE solubles (kg m^{-3})
ρ_j	Ley de velocidad por la cual se rige cada proceso j
ρ_s	Densidad del lodo (kg m^{-3})
ρ_{ss}	Densidad de los SST en la torta (kg m^{-3})
$\sigma_{e,i}^2$	Error de la varianza respecto a la variable de salida i
$\sigma_{o,i}^2$	Varianza de las observaciones respecto a la variable de salida i
$\upsilon_{j,k}$	Coeficiente estequiométrico que relaciona el proceso j con el componente k de la matriz de Petersen
ψ	Índice de reducción del coeficiente de compresión de la torta dinámica

INTRODUCCIÓN

Los Biorreactores con Membranas (BM) se han convertido en una tecnología ampliamente empleada como un tratamiento avanzado de aguas residuales urbanas e industriales [1, 2]. Los BM son sistemas en los que se integra la degradación biológica de los efluentes residuales con la filtración con membranas [3]. Desde hace muchos años estos sistemas han mostrado su eficiencia en el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales [4]. En las últimas dos décadas las tecnologías de los Biorreactores con Membranas Sumergidas han crecido exponencialmente debido a las ventajas que ofrecen sobre los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales, tales como: menor impacto ambiental, mejor calidad de los efluentes y un mejor control de los procesos [5-11]. En los últimos años, el empleo de los BM para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con fármacos se ha incrementado considerablemente [12]. La efectividad de los BM para la remoción de micro contaminantes está directamente relacionada con la capacidad que tienen estos sistemas de operar bajo condiciones de operación no convencionales (alta edad del lodo, alta concentración de biomasa, entre otras). La operación de estos sistemas a altas edades de lodo puede favorecer el crecimiento paulatino de las bacterias, la diversidad de la comunidad bacteriana, así como el desarrollo de capacidades fisiológicas y de adaptación de las bacterias para degradar un compuesto orgánico específico [13, 14]. Son varios los estudios en los cuales se reporta el empleo de estas tecnologías en el tratamiento de aguas residuales hospitalarias, donde los microorganismos no solo logran adaptarse a los fármacos, sino que incluso llegan hasta degradarlos [12-18].

La mayor ventaja potencial de esta tecnología está en el campo de la reutilización del agua. Esto se debe a que las membranas de los reactores pueden ser de ultrafiltración, por lo que retienen las bacterias, algunos virus y muchos componentes orgánicos e inorgánicos que frecuentemente se encuentran en los efluentes de los tratamientos biológicos convencionales [19]. Por tanto, dependiendo del uso que se le quiera dar, el efluente de un BMS puede ser adecuado para la reutilización directa en la agricultura, la industria o en el uso doméstico de agua no potable [20]. Estas son algunas de las razones por lo cual la investigación en el campo de los BMS está actualmente en continuo incremento dado el interés comercial y científico que han despertado. Sin embargo, los BM presentan algunas desventajas que limitan su aplicación, en particular, la colmatación de la membrana [21-25] y el consumo energético asociado a este fenómeno [26]. La colmatación de la membrana se define como la deposición y acumulación indeseable de microorganismos, coloides, solutos y células muertas dentro y sobre la superficie de la membrana [22, 27]. La aireación con burbujas gruesas se emplea con el propósito de

inhibir el proceso de colmatación de la membrana [28], la cual a su vez, constituye la principal contribuyente al consumo energético del sistema [23]. Por otro lado, la experimentación en estos sistemas requiere de un gran consumo de recursos y de tiempo, por lo que la modelación matemática constituye una alternativa para la realización de estudios de optimización del funcionamiento de estas instalaciones [29].

La modelación matemática de estos sistemas presenta deficiencias apreciables por la complejidad que representa la unión de un sistema de tratamiento biológico con un componente de separación física, teniendo en cuenta el proceso de colmatación de la membrana, lo que dificulta el proceso de optimización de las condiciones operacionales de estos sistemas. Por esta causa se considera que existe una reserva considerable en las potencialidades de esta tecnología, una vez que la mayoría de las instalaciones no operan a su máxima eficiencia [30]. Los modelos integrados vinculan los procesos de degradación biológica con los procesos de filtración a partir de la estimación de los sólidos suspendidos totales y las sustancias poliméricas extracelulares en el interior del reactor biológico, debido a que constituyen los parámetros más influyentes en el proceso de colmatación de la membrana. Sin embargo, al principio los procesos biológicos y el proceso de colmatación de la membrana eran modelados por separado. Para la simulación de los procesos biológicos los modelos más utilizados son los modelos de lodos activados ASM (siglas en inglés: Activated Sludge Model), los cuales se desarrollaron como parte de una iniciativa de la Asociación Internacional de la Calidad del Agua en 1982. De estos modelos, los más empleados son el ASM1 y el ASM3. El modelo ASM1 describe la degradación de materia orgánica, nitrificación y desnitrificación en un proceso de lodos activados [31], mientras que el ASM3 tiene en cuenta fenómenos que el ASM1 fue incapaz de simular, como es el caso del almacenamiento de sustrato de reserva, para los períodos de ausencia de sustrato [32]. En cuanto al sistema de colmatación de la membrana, son varios los modelos que se han desarrollado para su descripción [33-38].

El primer modelo integrado empleado para la simulación del funcionamiento de un BMS fue desarrollado por Zarragoitia-González [39], donde se enlaza el modelo biológico con el modelo de colmatación de la membrana. Este modelo integrado estaba conformado por una versión simplificada del modelo ASM1 que solo tenía en cuenta la actividad de la biomasa heterótrofa en condiciones aerobias, e incluía la producción de SPE solubles, las cuales junto con los sólidos suspendidos totales (SST) constituían las variables de enlace con el modelo de colmatación de la membrana propuesto por Li y Wang [33]. Sin embargo, este modelo integrado alcanzó hasta un 30 % de error relativo medio en la estimación de las variables

biológicas, y hasta un 13.7 % en la estimación de la presión transmembranal (PTM), que constituye el principal parámetro de control de estos sistemas. No obstante, en la actualidad existe una tendencia marcada al empleo de modelos integrados dinámicos en la simulación del funcionamiento de los BMS. Sin embargo, hasta la fecha la mayoría de estos modelos tienen en cuenta únicamente la producción de sustancias poliméricas extracelulares (SPE) solubles [38, 40, 41], mientras que solo unos pocos modelos consideran el efecto de las SPE particuladas enlazadas a los flóculos [42], las cuales influyen de manera considerable en el proceso de colmatación de la membrana. Por otro lado, la cinética de formación de las SPE enlazadas al flóculo se complejiza, debido fundamentalmente a las divergencias de criterios en cuanto al origen de las mismas, así como a la relación que guardan con el modelo de colmatación de la membrana. Otro aspecto importante a tener en cuenta en estos modelos es el fenómeno de almacenamiento de sustrato, el cual tiene lugar en sistemas que presentan irregularidades en su alimentación, lo cual ocurre con mucha frecuencia en condiciones reales. Esto se observa claramente en los respirogramas correspondientes a la degradación del sustrato fácilmente biodegradable, presentando una cola al final del proceso, asociada a la degradación del material almacenado [43]. Este fenómeno se incluye por primera vez en el modelo ASM3, considerando que todo el sustrato fácilmente biodegradable que llega al sistema se almacena en forma de polímeros y que posteriormente son utilizados en la producción de energía y nuevas células. Sin embargo, en realidad solo una parte de este sustrato fácilmente biodegradable que llega al sistema se almacena mientras que la otra parte se emplea simultáneamente en la producción de energía y nuevas células [44-46]. Estas transformaciones por las cuales transita el sustrato fácilmente biodegradable implican un menor rendimiento en el crecimiento de los microorganismos heterótrofos para poder subsistir por un mayor período de tiempo. De acuerdo con los antes expuesto:

Problema científico: El modelo integrado desarrollado por Zarragoitia-González [39] no describe adecuadamente los diferentes fenómenos que tienen lugar en un BMS, alcanzando hasta un 30 % de error relativo medio en la estimación de las variables biológicas.

Objeto de estudio: Tratamiento de aguas residuales urbanas y hospitalarias.

Campo de acción: Sistemas de tratamientos de aguas residuales urbanas y hospitalarias.

Hipótesis: La inclusión de nuevos procesos y la mejora de los ya descritos en el modelo integrado de Zarragoitia-González [39] podría conducir a la obtención de un modelo más

fenomenológico que garantice una mejor descripción de los procesos que ocurren en el mismo, con errores de estimación menores.

Objetivo general: Desarrollar un nuevo modelo dinámico integrado que permita una mejor descripción de los procesos que tienen lugar en un BMS con errores de estimación menores a los obtenidos con el modelo de Zarragoitia-González [39].

Objetivos específicos:

1. Caracterizar la materia orgánica carbonada y nitrogenada presente en el agua residual de entrada de un BMS piloto instalado a la salida del hospital y el funcionamiento del BMS.
2. Desarrollar un nuevo modelo biológico a partir del modelo ASM3 teniendo en cuenta el crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato y la producción de SPE enlazadas y solubles, para la simulación de la degradación biológica de aguas residuales urbanas y hospitalarias.
3. Desarrollar un nuevo modelo de colmatación de la membrana teniendo en cuenta la influencia de las SPE enlazadas y solubles.
4. Estudiar la influencia de las principales variables del sistema en el proceso de colmatación de la membrana empleando el nuevo modelo integrado desarrollado.

Novedades científicas:

1. La modelación y simulación de un BMS que trata aguas residuales hospitalarias.
2. Desarrollo de un modelo integrado que por primera vez tiene en cuenta la influencia de los SST, y las SPE enlazadas y solubles en el proceso de colmatación de la membrana.

Aporte científico:

1. Desarrollo de un nuevo modelo biológico que describe la degradación de la materia carbonada y nitrogenada presentes en aguas residuales urbanas y hospitalarias.
2. Desarrollo de un nuevo modelo de colmatación de la membrana teniendo en cuenta la porosidad de la torta, y la influencia que tienen en ella la presencia de SPE enlazadas y solubles en el interior del BMS.
3. Desarrollo de un nuevo modelo dinámico integrado más fenomenológico para la simulación y optimización del funcionamiento de BMS que tratan aguas residuales urbanas y hospitalarias.

4. Desarrollo de un nuevo procedimiento de identificación de los parámetros para la calibración del modelo teniendo en cuenta la influencia de ellos en el modelo y el grado de incertidumbre con el cual se determinan.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO Y REFERENCIAL

1.1. Procesos de tratamiento de aguas residuales basados en lodos activados

Hace más de un siglo, en 1913, Ardern y Lockett aplicaron por primera vez el uso de los lodos activados en el tratamiento de residuales. El principio de funcionamiento de estos procesos se basa en aprovechar la capacidad de degradación que poseen poblaciones de microorganismos sobre múltiples sustancias orgánicas e inorgánicas, las cuales pueden encontrarse en estado soluble o coloidal. La biomasa, como también se conoce a este conjunto de poblaciones de microorganismos, está compuesta en mayor proporción por especies de bacterias y protozoos. Estas especies se unen entre ellas mediante sustancias poliméricas extracelulares dando origen a la formación de flóculos con tallas que pueden variar en un intervalo de 50-200 µm [47]. Durante el proceso estos flóculos pueden eliminarse mediante la sedimentación gravitatoria, obteniéndose un efluente clarificado con una menor concentración de contaminantes.

La selección y diseño del sistema a utilizar, así como su modo de operación, estará en dependencia del tipo de residual a tratar. Las plantas de tratamiento de aguas residuales basadas en procesos clásicos de lodos activados son numerosas hoy en día. Entre los sistemas comunes en este tipo de instalación se encuentran los biorreactores convencionales cuyo principio de funcionamiento se basa, fundamentalmente, en dos procesos: la degradación biológica de las sustancias orgánicas e inorgánicas presentes en el agua residual y la separación física del lodo del agua tratada mediante la decantación (Fig. 1.01).

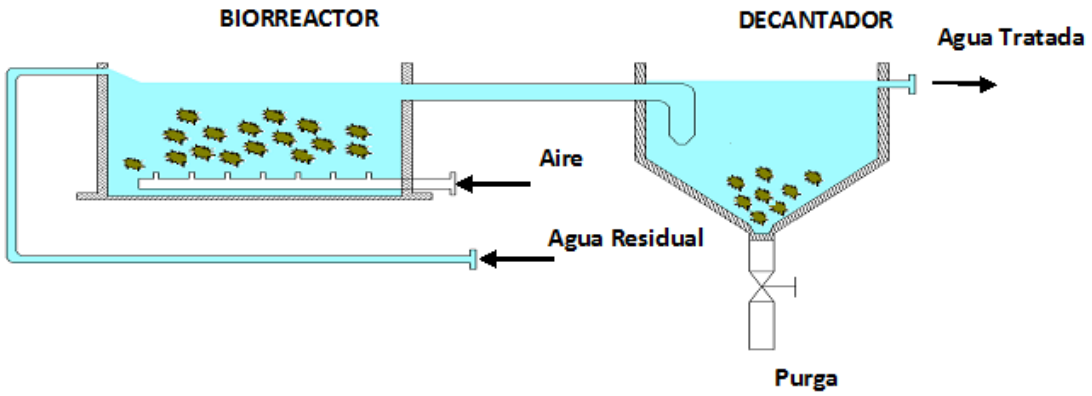


Fig. 1.01. Configuración general de un biorreactor de lodos activados convencional.

A pesar de su estabilidad y robustez los biorreactores convencionales han alcanzado sus límites de explotación en determinados parámetros. Uno de los aspectos más vulnerables es la eficiencia de la etapa de sedimentación, que es inestable y está directamente vinculada al comportamiento biológico y cinético del sistema. Aspectos como una alta edad del lodo o la aparición de organismos filamentosos dentro del tanque de aireación, conducen a la

modificación de las características de la biomasa, que se transforma en poco sedimentable y provoca una disminución en la calidad de la corriente de salida. Otra desventaja lo constituyen los grandes espacios que estos biorreactores ocupan. Por estas razones se trabaja en el desarrollo de nuevos procesos de tratamiento bajo el principio de la utilización de lodos activados, pero sustituyendo la etapa de sedimentación por otros procesos de separación como la filtración con membranas.

1.2. Biorreactores con membranas

La primera utilización de los biorreactores con membrana (BM) para el tratamiento de residuales data de los años 60 del siglo pasado y es en la década de los 70 que la tecnología entra al mercado [48]. La tecnología de membrana, en un principio, tenía un uso muy limitado y solamente se empleaba como tratamiento terciario en los procesos convencionales. La microfiltración (MF), ultrafiltración (UF) y la ósmosis inversa (OI) se utilizaron en áreas donde había requerimientos de vertido muy rigurosos o donde se pretendía reutilizar el agua depurada. Los factores principales que limitaron el desarrollo de la tecnología de membrana fueron el elevado costo de inversión, de operación, y un inadecuado conocimiento de las ventajas potenciales de las membranas en el tratamiento de las aguas residuales [47, 49]. Sin embargo, con la aparición de módulos de membrana menos costosos y más efectivos, junto con el aumento gradual de la exigencia de las normas de vertimiento, la tecnología de membrana volvió a cobrar interés.

En los últimos años se ha diversificado su utilización, se han construido un mayor número de instalaciones pilotos y se han incrementado los trabajos de investigación básica y perfeccionamiento del proceso [26, 50]. No sólo se han desarrollado numerosos estudios en plantas piloto, sino que en varias partes del mundo hay plantas a escala industrial que utilizan esta tecnología. Los usos actuales incluyen el tratamiento y reciclado de agua en comunidades y edificios, el tratamiento de aguas residuales municipales, y el tratamiento de efluentes en determinadas industrias [26, 51-56].

En los últimos 15 años el costo de las membranas ha decrecido significativamente, donde la tecnología de los BMS se ha convertido en una solución más atractiva para las plantas de media escala (10000-100000 habitantes). Además, durante estos últimos 15 años se ha logrado un avance significativo en el diseño y operación de estos sistemas. Su diseño y optimización ha ayudado a reducir el capital y los costos de operación de los BMS [26].

Existen varias áreas de aplicación muy prometedoras que están todavía en fase de desarrollo. Entre ellas se encuentra el tratamiento de efluentes procedentes de actividades ganaderas, aguas residuales de industrias alimentarias, la eliminación de herbicidas y pesticidas de las corrientes de aguas residuales, la eliminación biológica de los nitratos, y el tratamiento de los residuales farmacéuticos [15, 16, 47, 51-54, 57-60].

Existen dos configuraciones fundamentales para esta tecnología, los biorreactores con membrana externa (BME), y los biorreactores con membrana sumergida (BMS), Fig. 1.02.

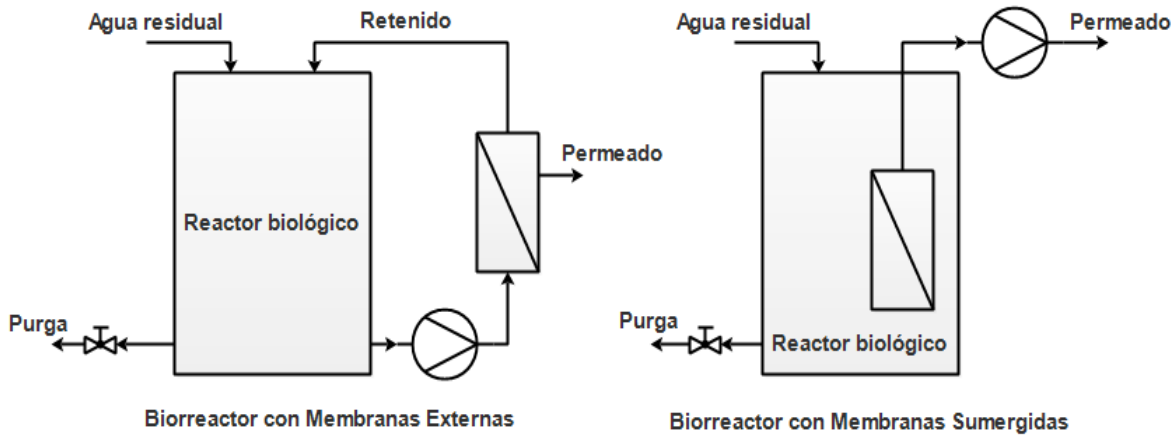


Fig. 1.02. Configuraciones de los biorreactores con membranas.

La limpieza de la membrana usualmente se realiza a través de retrolavados con agua permeada y aire, u ocasionalmente mediante retrolavados con soluciones químicas. Generalmente se coloca un difusor de aire justo debajo del módulo de membranas para suministrar el aire necesario para homogeneizar el contenido del tanque, para el proceso biológico y para la propia limpieza de la membrana [61]. El tiempo de vida útil de la membrana depende de la efectividad de las limpiezas químicas y de las medidas encaminadas a inhibir la colmatación de la membrana. La realización de limpiezas químicas de la membrana con frecuencia conduce a un rápido deterioro de la misma, y aún más cuando se emplean reactivos ácidos o alcalinos. El empleo de flujos bifásicos de aire/agua minimiza los impactos negativos de la limpieza química, especialmente para aplicaciones acuáticas. El análisis de los materiales de las membranas muestra que los flujos bifásicos de aire/agua limpian la membrana [62]. Cada una de estas configuraciones tiene sus ventajas y desventajas, una tabla comparativa con algunos de los aspectos más importantes a tener en cuenta antes de seleccionar la configuración a instalar se presenta en la tabla 1.01.

Tabla 1.01. Comparación de los sistemas de membrana externa y sumergida [39].

ASPECTOS A COMPARAR	TIPOS DE CONFIGURACIÓN	
	BME	**BMS**
Costos de aireación	Bajos (60% de los costos)	Altos (90% de los costos)
Flujo de filtración	Alto	Bajo
Costos de bombeo	Alto	Muy bajos
Costos de operación	Elevados	Bajos
Frecuencia de limpieza	Mayor frecuencia	Baja
Inversión inicial	Menor	Alta

Para ambas configuraciones el estado de la tecnología actual ha alcanzado un desarrollo importante en los últimos años, de forma que los BM se emplean cada vez más en el tratamiento, tanto de aguas residuales municipales como industriales. Atendiendo a la elevada calidad del efluente y al alto grado de compactación de las plantas estos procesos están particularmente adaptados para la aplicación en áreas de elevada sensibilidad ambiental; el tratamiento de efluentes industriales complejos que requieren un sistema que permita operar a elevadas edades de lodos; aplicaciones específicas donde el proceso convencional de lodos activados no puede producir un efluente de calidad adecuada a costos razonables; en áreas donde existen limitaciones espaciales y en ampliaciones de plantas convencionales [48, 53, 54, 63].

1.3. Modelación matemática de los sistemas con BM

A partir del establecimiento de la tecnología de los BM como proceso confiable, respaldado por sus resultados iniciales y su paulatina generalización, diversos investigadores se han dado a la tarea de profundizar en la descripción matemática del proceso [33, 35, 36, 64-72]. Aunque todavía no puede hablarse de la modelación general de todo el proceso y mucho menos de la optimización final de la tecnología, se ha avanzado en la descripción de manera particular de muchos de los mecanismos y fenómenos presentes en estos sistemas e incluso algunas de las interacciones existentes.

Analizando la literatura enfocada en los temas de la modelación de los BM puede observarse diversos modos de afrontar el problema. Tomando como punto de partida los modelos convencionales más conocidos de la propia teoría de la filtración o de aquellos provenientes de otras tecnologías que utilizan la filtración con membrana, los estudios actuales se orientan, sobre todo, al desarrollo matemático de los siguientes aspectos [33, 64-66, 68, 70-76]:

1- Modelación de la cinética de los procesos de remoción de sustratos.

2- Modelación de los mecanismos de colmatación de la membrana.
3- Modelación de la disminución del caudal durante la filtración y el incremento de la resistencia a la filtración.
4- Modelación de la colmatación producida por determinados elementos (proteínas, polisacáridos, biomasa, entre otros), tanto de manera independiente como conjugada.
5- Modelación de la evolución de los mecanismos de colmatación a corto y largo plazo.
6- Modelación de la generación por parte de la biomasa de las SPE enlazadas al flóculo y los productos microbianos solubles (PMS).
7- Modelación de la degradación de determinados compuestos sintéticos.
8- Adecuación a los BM de modelos propuestos para el proceso clásico de lodos activados.

Para llevar a cabo estos trabajos debe emplearse un número considerable de ecuaciones y variables. Para los BM se han desarrollado modelos fenomenológicos, semiempíricos y empíricos. Estos últimos, están restringidos en cuanto a su dominio de aplicación y limitados por las condiciones experimentales en las que fueron obtenidos. De manera específica los modelos actuales para los BM pueden agruparse en:

1- Modelos de resistencias en serie.
2- Modelos de transferencia de masa.
3- Modelos de polarización por concentración.
4- Modelos empíricos.
5- Modelos dinámicos.
6- Dinámica computacional de fluido.

1.3.1. Modelación del sistema biológico

En 1982 la Asociación Internacional de la Calidad del Agua (IAWQ, por sus siglas en inglés) incentivó la formación de un grupo de estudio internacional encargado de acelerar el desarrollo de la modelación dinámica de las plantas de tratamiento, crear una plataforma común consensual y proponer un modelo simple de inicio. El grupo concentró sus primeros esfuerzos en inventariar los modelos existentes, así como los obstáculos a su desarrollo. Se llegó a concluir que existía un gran número de modelos dinámicos, cuya difusión fue obstaculizada por la complejidad, la falta de orden para presentarlos y las limitaciones en el poder de las computadoras. Las conclusiones del grupo fueron publicadas en 1987 en un informe que presentaba lo conocido hoy como el modelo ASM1, modelo dedicado a describir la

degradación de materia orgánica, nitrificación y desnitrificación en un proceso de lodos activados [31]. Los logros más destacados del grupo fueron un consenso en los procesos biológicos que integran el modelo, la estandarización de los símbolos, la presentación del modelo utilizando una notación matricial, la propuesta de valores "por defecto" de los parámetros del modelo y la adopción de la DQO y su fraccionamiento para caracterizar las aguas y lodos. En 1995, los trabajos del grupo de estudio renovado se prolongaron para publicar la versión ASM2, la cual está dirigida a predecir el comportamiento del fósforo. En 1999 hubo otras dos modificaciones con la aparición de la versión ASM2d (versión modificada del ASM2) y de la versión ASM3 (alternativa al ASM1), el cual fue diseñado para ser el núcleo de diferentes modelos. El modelo ASM3 dio respuesta a fenómenos que el ASM1 fue incapaz de simular, como es el caso del almacenamiento de sustrato de reserva, para los períodos de ausencia de sustrato. Tomando en cuenta las semejanzas entre los sistemas convencionales de lodos activados y la parte biológica de los BM, la tendencia actual está enfocada al desarrollo de modelos dinámicos para los BM tomando como base los principios y ecuaciones biocinéticas agrupadas o desarrolladas para la familia de modelos ASM, los que constituyen, hasta el momento, el paradigma de la modelación dinámica de procesos de tratamiento basados en lodos activados.

1.3.1.1. Crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato

En el modelo ASM1 se describió el crecimiento de la biomasa como resultado solamente de la degradación biológica del sustrato externo presente y, una vez agotado este sustrato, el consumo de oxígeno se debía a la muerte de microorganismos. En los sistemas convencionales de lodos activados, los regímenes de alimentación son altamente variables, por lo que la biomasa está sujeta a condiciones alternantes: de disponibilidad de sustrato externo (fase de abundante sustrato) y ausencia de sustrato externo (fase de hambruna) [43]. Durante estas condiciones dinámicas de alimentación, el almacenamiento interno de polímeros juega un papel importante en el consumo de sustrato [77]. El almacenamiento de sustrato ocurre fundamentalmente en forma de polímeros y lípidos, y constituye un mecanismo adicional y alternativo durante condiciones dinámicas de alimentación [77]. Como consecuencia de este fenómeno los coeficientes cinéticos y de rendimiento son diferentes. Este fenómeno de almacenamiento ocurre debido a que la síntesis de polímeros almacenados resulta más simple que la síntesis de una célula completa, requiriéndose de esta manera una menor adaptación por parte de los microorganismos, siendo mayor la respuesta del almacenamiento de sustrato que el propio crecimiento o formación de más células a partir del consumo directo de sustrato [78].

Van Aalst-van Leeuwen *et al.* [79] realizaron un estudio empleando un cultivo puro de *Paraccocus pantotrophus*, donde pudieron observar que durante estas condiciones de almacenamiento y crecimiento simultáneo el rendimiento heterótrofo era de un 6 % menor al registrado para el consumo directo de acetato en condiciones donde no ocurre almacenamiento de sustrato. El crecimiento en acetato con polihidroxibutirato (PHB) como intermedio parece ser bastante eficiente desde el punto de vista energético.

Por su parte, Beun *et al.* [80] estudiaron el metabolismo del PHB en condiciones aerobias y el crecimiento paulatino de las bacterias, empleando lodos activados compuestos por diferentes cultivos de microorganismos, basándose en datos experimentales y en el empleo de modelos metabólicos. Durante el estudio se observó que, en condiciones de almacenamiento de sustrato en forma de polímeros, durante la fase de suministro de sustrato, entre un 66 % y un 100 % del sustrato consumido se emplea en la síntesis de PHB, mientras que el restante se emplea en el crecimiento directo de microorganismos y los procesos relacionados con el mantenimiento de la célula. Al mismo tiempo se encontró que a altas edades de lodo las velocidades de crecimiento, tanto para la fase de abundante sustrato como para la fase de hambruna, resultaron ser similares, mientras que a bajas edades de lodo las velocidades de crecimiento en la fase de abundante sustrato resultaron ser relativamente mayor que en la fase de hambruna o ausencia de sustrato.

Carta *et al.* [81] estudiaron la respuesta de los microorganismos en condiciones dinámicas de alimentación, para lo cual trabajaron con una población mixta de microorganismos, sometiéndolas a condiciones dinámicas de alimentación, empleando como sustrato una mezcla de glucosa con acetato. Durante este estudio se evidenció un aparente consumo simultáneo de ambos sustratos, con un comportamiento relativamente similar a los reportados en estudios realizados con un solo sustrato, registrando una proporción de sustrato almacenado/sustrato consumido de 0.6 para ambos sustratos. La velocidad de consumo de acetato no se vio influenciada por el consumo simultáneo de glucosa. La cinética de degradación de los compuestos almacenados resultó ser la misma que para los sistemas en los que se estudió el almacenamiento de un solo sustrato. Por último, obtuvieron que el crecimiento de un cultivo de microorganismos en sustratos mezclados se puede describir como la suma de las conversiones observadas en cultivos de microorganismos alimentados con sustratos individuales.

1.3.1.2. Estequiometría de la utilización de la materia carbonada considerando el fenómeno de crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato

En los últimos años se han realizado diversos trabajos de modelación relacionados con el crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato, mediante la modificación de los modelos ASM1 y ASM3. El modelo ASM3 se desarrolló principalmente para tener en cuenta el fenómeno de almacenamiento de sustrato en forma de polímeros [82]. A partir del comportamiento del sistema biológico de la instalación en estudio se puede concluir que para la simulación del sistema biológico se debe trabajar con el modelo ASM3, el cual tiene en cuenta el fenómeno de almacenamiento de sustrato, aunque para ello se trabajará con una versión modificada del mismo, en aras de lograr una mejor descripción y cuantificación de los fenómenos que ocurren en dicho sistema.

A continuación (Fig. 1.03) se muestra una descripción esquemática del modelo ASM3, así como también las modificaciones realizadas a dicho modelo por varios autores, las cuales tienen en cuenta el crecimiento y el almacenamiento de sustrato en forma de polímeros [45, 46, 80, 83].

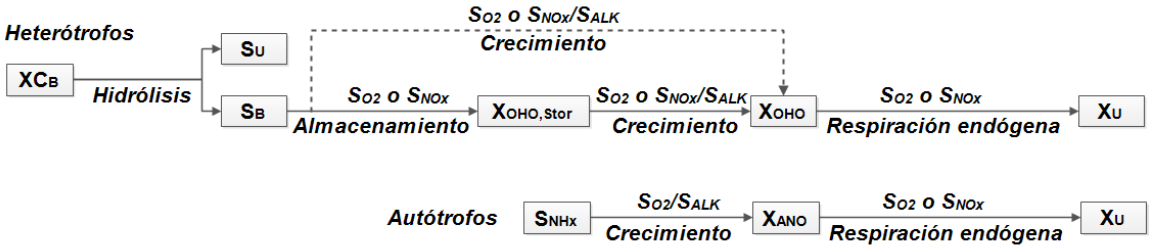


Fig. 1.03. Descripción esquemática de la modificación del modelo ASM3 correspondiente a la degradación biológica de la materia carbonada por los microorganismos heterótrofos y la degradación biológica de la materia nitrogenada por los microorganismos autótrofos.

De acuerdo a la versión original del modelo ASM3, todo el sustrato fácilmente biodegradable es directamente almacenado por la biomasa cuando se le suministra sustrato externo y luego se utiliza como fuente de carbono y energía para el crecimiento de la biomasa en ausencia de sustrato [43]. Sin embargo, esta hipótesis ha sido altamente criticada por muchos autores, que han propuesto otras versiones de ASM3 que tienen en cuenta la ocurrencia simultánea del proceso de almacenamiento de sustrato y el crecimiento de la biomasa a partir del consumo de sustrato externo [44, 46, 79, 84, 85]. A continuación, se muestra la estequiometría de degradación del sustrato fácilmente biodegradable teniendo en cuenta el fenómeno del almacenamiento de sustrato, según lo reportado en la literatura (Fig. 1.04).

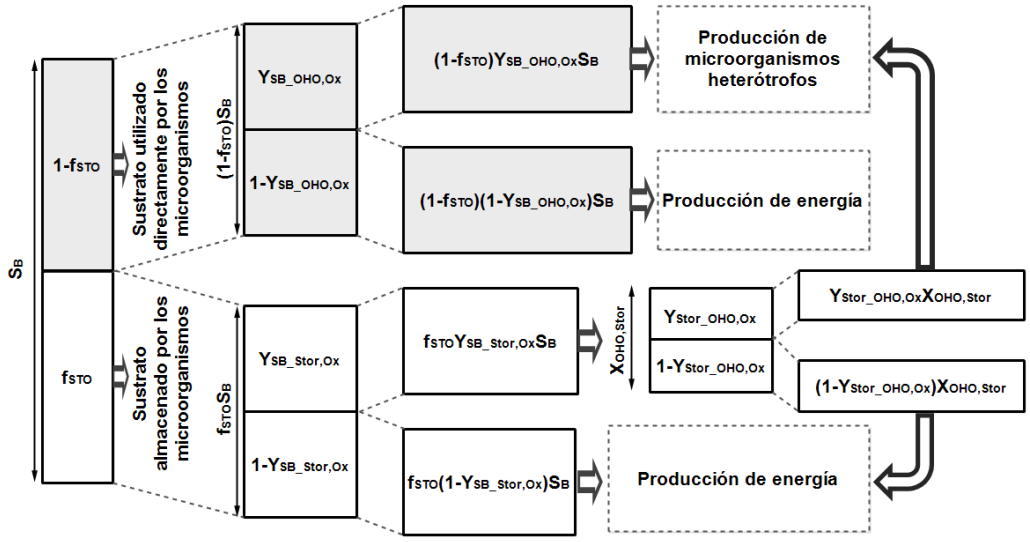


Fig. 1.04. Estequiometría de degradación del sustrato fácilmente biodegradable teniendo en cuenta el fenómeno del almacenamiento de sustrato.

Guisasola *et al.* [43] realizaron una comparación de los perfiles de respirometría tras la adición de una misma cantidad de acetato para dos sistemas de lodos activados. Para el caso de los lodos que provenían de una instalación con una alimentación variable, los perfiles de respiración mostraron dos etapas claramente distinguibles. Una primera etapa relacionada con el consumo directo de sustrato externo y una segunda etapa que corresponde al consumo de los polímeros almacenados inicialmente [86]. Mientras que para el caso de los lodos que provenían de una planta con una alimentación estable, esta segunda fase no se observó.

Para la simulación de dichos sistemas es necesario tener en cuenta que una parte del sustrato fácilmente biodegradable que llega al sistema se almacena y convierte en reserva por las bacterias en forma de polímeros para ser empleados en caso de ausencia de sustrato, mientras que la otra parte del sustrato fácilmente biodegradable se utiliza directamente en el crecimiento de los microorganismos. Las observaciones experimentales muestran que la razón de sustrato almacenado puede considerarse como constante (f_{STO}= 0.67 $gDQO_{SSTO}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$) [80, 87, 88].

Por su parte, Fan *et al.* [45] desarrollaron un modelo de lodos activados partiendo del modelo ASM3, pero teniendo en cuenta el crecimiento y almacenamiento de sustrato simultáneo. Además, incluyó la producción de productos microbianos solubles asociados al uso (PAU) y asociados a la biomasa (PAB). En su modelo la formación de PAU se asoció a los procesos de crecimiento de los microorganismos heterótrofos y autótrofos a partir de sustrato fácilmente biodegradable y de la reserva, tanto en condiciones aerobias como anóxicas, pudiendo ser reutilizadas solamente por los microorganismos heterótrofos. Sin embargo, la formación de

PAU durante el proceso de almacenamiento de sustrato no se tuvo en cuenta. Por otro lado, la formación de PAB se asoció solamente a los procesos de muerte celular y no se tuvo en cuenta la formación de estos productos a partir de la hidrólisis de SPE. La Fig. 1.05 muestra la descripción esquemática de dicho modelo.

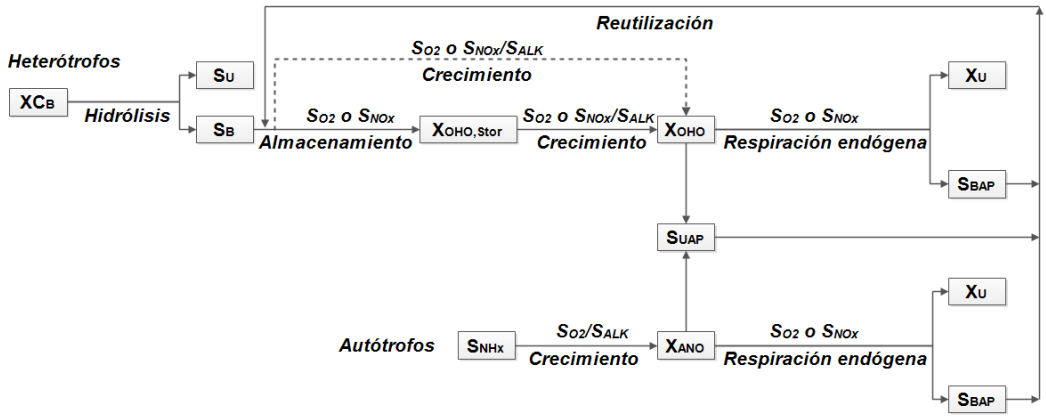


Fig. 1.05. Descripción esquemática del modelo ASM3 considerando el crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato, y la producción de PMS [45].

Ver versión en inglés de parte de este epígrafe en el anexo 16 (**Stoichiometry and kinetics of hospital wastewater treatment in a submerged membrane bioreactor**).

1.3.1.3. Producción de sustancias poliméricas extracelulares enlazadas y solubles

En la actualidad existe una tendencia marcada al empleo de modelos dinámicos integrados en la simulación del funcionamiento de BMS, donde se vinculan los procesos de degradación biológica con los procesos de filtración. Como bien se pudo apreciar anteriormente, ambos procesos están fuertemente relacionados entre sí por la producción de sustancias poliméricas extracelulares por los microorganismos durante el proceso de degradación biológica, sustancias que son muy dañinas para la membrana, debido a la gran viscosidad que presentan y a que se adhieren con facilidad a las paredes de la membrana, causando una rápida colmatación de la misma. Hasta la fecha, diversos han sido los modelos biológicos desarrollados que tienen en cuenta la producción de estas sustancias [28, 34, 40, 41, 67, 76, 89-95]. De acuerdo con la teoría unificada de Laspidou y Rittmann [96], las bacterias producen dos tipos de sustancias poliméricas extracelulares: enlazadas, que forman parte del flóculo, y solubles, que se encuentran disueltas en el lodo.

1.3.1.3.1. Sustancias poliméricas enlazadas

La mayoría de las bacterias producen sustancias poliméricas extracelulares, las cuales participan en la formación de agregados microbianos donde viven comunidades de

microorganismos suspendidos. Estos agregados microbianos formados por una matriz de grandes moléculas poliméricas que suspenden estas comunidades de microorganismos se denominan flóculos. Por definición las SPE están en/o sobre la superficie de la célula. Su composición se puede controlar por diferentes procesos, tales como la secreción activa, el derrame de material de la superficie celular, la lisis celular, y la adsorción del medio ambiente [96]. Entre las funciones de la matriz polimérica formada están la adhesión a las superficies, la formación de agregados de células bacterianas en flóculos o biofilmes, la estabilización de la estructura del flóculo, la formación de una barrera protectora que provee resistencia a los biocidas y otros efectos dañinos, la retención de agua, la sorción de compuestos orgánicos exógenos para la acumulación de nutrientes del medio ambiente, y la acumulación de actividades enzimáticas, tales como la digestión de macromoléculas exógenas para la adquisición de nutrientes.

Cinética de formación

Hasta la fecha existe una gran controversia en cuanto a la producción de las SPE enlazadas. Por un lado, existen autores que han reportado una menor producción de SPE cuando se produce un rápido consumo de sustrato y crecimiento de los microorganismos, mientras que otro grupo de autores ha reportado el comportamiento opuesto, lo que indica que aparentemente la relación de la producción de SPE y la velocidad de crecimiento de la biomasa dependen del tipo de microorganismos involucrados y de las condiciones del sistema [96]. Hasta la fecha han sido muchos los intentos de describir el proceso de producción de estas sustancias, pero no es menos cierto, que no se ha podido establecer un modelo estándar que se adecue a cada sistema. Por su parte, Characklis y Marshall [97] presentaron un modelo que describía la velocidad de formación de las SPE (r_{EPS}; $mgDQO_{XEPS}\ L^{-1}\ s^{-1}$), empleando un cultivo de *P. aeruginosa* donde la cinética de formación de SPE obedecía a la ecuación de Leudeking-Piret:

$$r_{EPS} = k_1 \mu X_{Bio} + k_2 X_{Bio} \qquad \text{(Ec. 1.01)}$$

donde: μ (d^{-1}) es la velocidad específica de crecimiento de los microorganismos, X_{Bio} es la concentración de la biomasa (mg L^{-1}), k_1 el coeficiente de formación de las SPE relacionado con el crecimiento de los microorganismos ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XBio})^{-1}$), k_2 el coeficiente de formación de SPE no relacionado con el crecimiento de los microorganismos ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XBio})^{-1}\ d^{-1}$) y X_{Bio} es la concentración de la biomasa activa ($mgDQO\ L^{-1}$).

Si en la ecuación anterior se sustituye la expresión de Monod, que describe la velocidad de crecimiento de la biomasa: $\mu=\hat{u}S/(K_S+S)$, donde û corresponde a la velocidad máxima

específica de crecimiento de los microorganismos, S es la concentración de sustrato y K_S es el coeficiente de saturación media, entonces la ecuación de Leudeking-Piret se puede expresar de la siguiente manera:

$$r_{EPS} = k_1 \frac{\hat{u}S}{K_S+S} X_{Bio} + k_2 X_{Bio} \qquad \text{(Ec. 1.02)}$$

El primer término de la ecuación describe la formación de las SPE asociadas al crecimiento, y el segundo asociado a la lisis celular endógena. Sin embargo, la ecuación de Leudeking-Piret no parece ser adecuada para la descripción de la cinética de las SPE, ya que la misma no tiene en cuenta la pérdida de SPE como resultado de su hidrólisis/ disolución [96].

Una expresión alternativa para describir la cinética de las SPE se publicó por Hsieh *et al.* [98], quienes desarrollaron un modelo mecanístico para describir la cinética de formación de las SPE, verificado con datos experimentales, para lo cual emplearon dos categorías de biomasa: suspendida y adherida, y donde para cada categoría asociaron las SPE enlazadas y solubles. La ecuación 1.03 muestra la expresión que describe la cinética de formación de las SPE:

$$r_{EPS} = \mu_P \left(\frac{S}{K_S+S}\right) X_{Bio} + f_{XP} k_d \left(\frac{K_d}{K_d+S}\right) X_{Bio} - \mu_{Pdiss} \left(\frac{X_{EPS}/X_{Bio}}{K_{Pdiss}+X_{EPS}/X_{Bio}}\right) X_{EPS} \qquad \text{(Ec. 1.03)}$$

donde: μ_P es la velocidad máxima específica de formación de las SPE enlazadas (d^{-1}), f_{XP} es la fracción de X_{Bio} que se convierte en X_{EPS} ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XBio})^{-1}$), k_d es el coeficiente de lisis celular (d^{-1}), μ_{Pdiss} es la velocidad máxima específica de degradación de las SPE enlazadas (por hidrólisis o disolución), K_{Pdiss} constituye el coeficiente de saturación media para la relación X_{EPS}/X_{Bio} ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XBio})^{-1}$) y S el sustrato empleado.

El primer término de la ecuación describe la formación de las SPE asociadas al crecimiento, y el segundo asociado a la lisis celular endógena, mientras que el tercer término representa la pérdida de las SPE como resultado de la hidrólisis o de la disolución. Laspidou y Rittmann [96] estudiaron el proceso de formación de las SPE en un reactor de flujo continuo, para lo cual realizaron un balance de masa de las SPE formadas, llegando a establecer que la velocidad de formación de las SPE se describía a partir de la ecuación 1.04.

$$r_{EPS} = k_{EPS} r_S X_{Bio} - k_{EPS,hyd} X_{EPS} \qquad \text{(Ec. 1.04)}$$

donde: k_{EPS} es el coeficiente de formación de las SPE enlazadas relacionado con el crecimiento de los microorganismos ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XBio})^{-1}$); r_S es la velocidad de utilización del sustrato ($gDQO_S$ $(gDQO_{XBio})^{-1}$ d^{-1}) y $k_{EPS,hyd}$ es la velocidad de la hidrólisis de las SPE enlazadas (d^{-1}).

El primer término de la ecuación 1.04 establece que la velocidad de formación de las SPE es directamente proporcional a la utilización del sustrato y la biomasa, mientras que el segundo término define la pérdida de las SPE como resultado de la hidrólisis/disolución. Sin embargo, la teoría de Laspidou y Rittmann [96] ha sido criticada en dos puntos fundamentales [47]:

1. Según esta teoría, la formación de las SPE es directamente proporcional a la utilización de sustrato, por lo que, en condiciones transitorias, altas cargas orgánicas implicarían altas concentraciones de las SPE. Aquino y Stuckey [99] no observaron esto, y propusieron un modelo de formación de las SPE, cuyos términos están relacionados a procesos no asociados al crecimiento, donde la velocidad de formación de SPE solo puede ser alta a altas concentraciones de biomasa.

   $$r_{EPS} = k_{EPS} X_{Bio} - k_{EPS,hyd} X_{EPS} \qquad \text{(Ec. 1.05)}$$

2. La velocidad de hidrólisis/disolución de las SPE fue de 0.17 d^{-1} en Laspidou y Rittmann [96], mientras que se redujo a 0.02-0.03 d^{-1} por Jang *et al.* [100] y Aquino y Stuckey [99]. Al respecto se ha propuesto una hipótesis importante de que una alta concentración de los productos de la hidrólisis podría reducir la velocidad del proceso de hidrólisis de las SPE.

De acuerdo a lo anterior, resulta claro que, con el aumento de la concentración de biomasa, se necesitaría una mayor cantidad de SPE para la formación del flóculo. Sin embargo, el hecho de haber encontrado sistemas donde se observa el incremento de las SPE con el aumento de la velocidad de consumo de sustrato y el crecimiento de la biomasa no indica, obligatoriamente, que exista tal relación directa, pues puede darse el caso de sistemas donde no se haya alcanzado el equilibrio y la biomasa se encuentre en pleno proceso de crecimiento, mientras que existen sistemas donde ya se ha alcanzado la estabilidad (donde aproximadamente la misma cantidad de microorganismos que nacen, mueren), y la concentración de biomasa activa no varía significativamente. Por ello, el aumento de la velocidad de consumo de sustrato no debería influir significativamente en la concentración de la biomasa y de las SPE. Luego, de acuerdo a la segunda hipótesis y, teniendo en cuenta que la velocidad del proceso de hidrólisis será directamente proporcional a la proporción SPE enlazadas/microorganismos, el segundo término de la expresión de velocidad de formación de las SPE enlazadas de Aquino y Stuckey [99], puede expresarse por la ecuación 1.06.

$$r_{EPS,hyd} = k_{EPS,hyd} \left(\frac{X_{EPS}/X_{OHO}}{K_{EPS_hyd} + X_{EPS}/X_{OHO}} \right) \left(\frac{K_{SB_OHO}}{K_{SB_OHO} + S_B} \right) \left(\frac{K_{BAP_OHO}}{K_{BAP_OHO} + S_{BAP}} \right) X_{OHO} \qquad \text{(Ec. 1.06)}$$

donde: $K_{EPS,hyd}$ es el coeficiente de saturación de la hidrólisis, K_{SB_OHO} es el coeficiente de saturación para S_B (mgDQO L^{-1}) y K_{BAP_OHO} es el coeficiente de saturación para S_{BAP} (mgDQO L^{-1}).

Es importante destacar que la diferencia principal entre las teorías de formación de las SPE propuestas por Laspidou y Rittmann [96] y Aquino y Stuckey [99] radica en que los primeros lo asociaron al crecimiento de los microorganismos, y que las SPE se hidrolizaban para dar origen a PAB, mientras que los segundos lo asociaron al proceso de lisis celular, y las SPE se hidrolizaban para dar lugar a la formación de PAB y de sustrato fácilmente biodegradable.

Sin embargo, Janus y Ulanicki [94] trabajaron con una versión extendida del modelo ASM3 que tiene en cuenta no solo la producción de PMS, sino también la formación y la hidrólisis de SPE, dando lugar a la formación de S_B y S_{BAP}, a partir de una integración de las teorías propuestas por Laspidou y Rittmann [96] y Aquino y Stuckey [99]. En la Fig. 1.06 se muestra la descripción esquemática de dicho modelo.

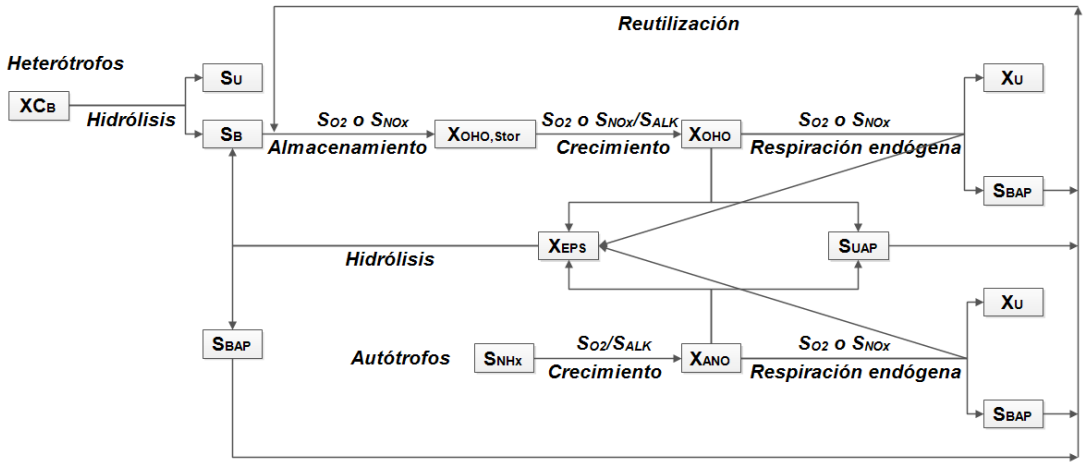


Fig. 1.06. Descripción esquemática del modelo ASM3 considerando la producción de SPE enlazadas y PMS, asociadas al uso de sustrato y a la muerte celular [94].

Janus y Ulanicki [94] incluyeron correctamente en su modelo los procesos relacionados con la formación de PAB, que en este caso está relacionada fundamentalmente con el proceso de lisis celular y el proceso de hidrólisis de X_{EPS} [99]:

$$r_{BAP} = \gamma_{BAP} b X_{Bio} + \left(1 - f_{SB_EPS,hyd}\right) q_{EPS,hyd} X_{EPS} \qquad \text{(Ec. 1.07)}$$

donde: b es el coeficiente de lisis celular (d^{-1}), γ_{BAP} el coeficiente estequiométrico de formación de BAP asociado a la lisis celular (gDQO$_{SBAP}$ (gDQO$_{XBio}$)$^{-1}$) y $f_{SB_EPS,hyd}$ es la fracción de S_B generada durante la hidrólisis de X_{EPS}.

La formación de SPE en el modelo de Janus y Ulanicki [94] se describe a partir de la ecuación de Leudeking-Piret con un término adicional que tiene en cuenta el proceso de hidrólisis/disolución:

$$r_{EPS} = \gamma_{EPS,g}\mu X_{Bio} + \gamma_{EPS,d} b_d X_{Bio} - q_{EPS,hyd} X_{EPS} \quad \text{(Ec. 1.08)}$$

donde: $\gamma_{EPS,g}$ es el coeficiente estequiométrico de formación de SPE asociado al crecimiento de la biomasa ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XBio})^{-1}$), b_d es el coeficiente de lisis celular (d^{-1}), $\gamma_{EPS,d}$ el coeficiente estequiométrico de formación de SPE asociado a la lisis celular ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XBio})^{-1}$).

La ecuación anterior constituye una resultante de la unificación de las teorías de Laspidou y Rittmann [96] y Aquino y Stuckey [99]. De acuerdo con Laspidou y Rittmann [96], el proceso de formación de SPE está asociado únicamente al crecimiento de los microorganismos, y las SPE se hidrolizan formando PAB y sustrato fácilmente biodegradable. Mientras que de acuerdo con Aquino y Stuckey [99], el proceso de formación se describe solamente con los dos últimos términos de la ecuación anterior, o sea, su producción a partir de los procesos no asociados al crecimiento, en este caso la lisis celular y el proceso de hidrólisis/disolución de X_{EPS}. La evaluación del modelo de Janus y Ulanicki [94] con datos experimentales procedentes de otros trabajos, bajo diferentes condiciones de operación, evidenciaron una buena predicción del comportamiento de las SPE enlazadas y los PMS. Estos resultados no están en correspondencia con la teoría propuesta por Aquino y Stuckey [99].

1.3.1.3.2. Sustancias poliméricas solubles

Otros productos relacionados con el metabolismo de los microorganismos los constituyen los PMS o las denominadas SPE solubles, los cuales se definen como componentes celulares solubles liberados durante la lisis celular, difundidos a través de la membrana celular, que se pierden durante la síntesis o se excretan por algún propósito. Estos compuestos poseen un peso molecular moderado y son biodegradables. Los PMS se pueden dividir en dos categorías: productos asociados al uso, los cuales son producidos directamente durante el metabolismo del sustrato, y productos asociados a la biomasa, los cuales se forman a partir de la biomasa, presumiblemente como parte de la muerte celular [101].

Cinética de formación

Cuando se analiza la bibliografía, parece existir una convergencia de criterios en cuanto a la formación y los mecanismos de degradación de los PAU. La mayoría de los autores plantean

que la formación de estas sustancias es directamente proporcional a la velocidad de consumo de sustrato y a la concentración de la biomasa [89, 96, 101]. Rittmann y McCarty [102] presentaron la cinética de formación a partir de la ecuación 1.09.

$$r_{UAP} = k_{UAP} q X_{Bio} \qquad \text{(Ec. 1.09)}$$

donde: k_{UAP} es el coeficiente de formación de PAU ($gDQO_{SUAP}$ $(gDQO_{XBio})^{-1}$) y q es la velocidad específica de utilización del sustrato (gDQO $(gDQO_{XBio})^{-1}$ d^{-1}).

Contrario a Laspidou y Rittmann [96], Lu *et al.* [89] diferenciaron la formación de PAU por los microorganismos heterótrofos y autótrofos, dónde estos últimos solamente podían producirlos y no degradarlos. Por su parte, Jiang *et al.* [103], de acuerdo a sus estudios experimentales combinados con la modelación, plantearon dos hipótesis en cuanto a la formación de PAU: los que se producen durante el proceso de almacenamiento de sustrato tienen menor peso molecular y son biodegradables, mientras que los que se producen durante el proceso de degradación del material almacenado presentan un mayor peso molecular, siendo más difíciles de degradar.

Por otro lado, no existe consenso en cuanto a la formación y los mecanismos de degradación de los PAB [47]. Laspidou y Rittmann [96] sugirieron que los PAB se forman únicamente a partir de la hidrólisis de las SPE, sin embargo, otros estudios han demostrado que estos productos se forman también a partir de la lisis celular [99].

1.3.2. Modelación del proceso de colmatación de la membrana

1.3.2.1. Factores que influyen en el proceso de colmatación de la membrana

Durante la filtración ocurren varios procesos de manera simultánea, lo que dificulta la comprensión de todas las interacciones físicas, químicas y biológicas que tienen lugar en el interior del BM, y adicionalmente complejiza la obtención de modelos matemáticos que sean capaces de describir globalmente todo el sistema. Diversos estudios han ido enfocando la solución del problema hacia el análisis de los mecanismos, las fuerzas y los factores que están presentes durante el tratamiento de los residuales, los cuales influyen en la evolución del proceso de colmatación y en el comportamiento global de todo el biorreactor. Analizando las distintas fuentes puede elaborarse un esquema general (Fig. 1.07) que muestra de manera simplificada las áreas de acción de cada uno de estos mecanismos y las fuerzas actuantes durante la filtración a través de las membranas [22, 49, 65, 104-112].

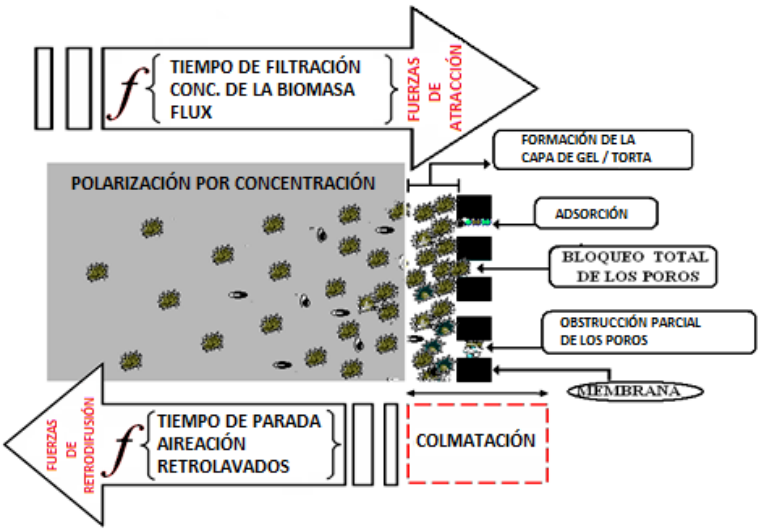


Fig. 1.07. Principales factores y mecanismos que influyen en la colmatación de la membrana durante la filtración.

Todos los estudios realizados muestran que la colmatación es un fenómeno progresivo y multifactorial, afecta en mayor grado a las membranas sumergidas y se vincula a las características del lodo, el residual alimentado, la configuración y las características de la membrana, así como a las condiciones de operación con que se lleva a cabo el proceso de filtración. La comprensión y la formulación matemática integral de todo el sistema están condicionadas al análisis y solución de todas las relaciones e interacciones que ocurren a lo largo de la etapa de tratamiento, que comprende desde la entrada del residual hasta la salida final del agua tratada. Las tablas 1.02 y 1.03 resumen los principales resultados que se han obtenido a través del estudio de los factores que afectan el comportamiento y desarrollo de la colmatación y la disminución del caudal durante la etapa de filtración [22, 49, 70, 105, 108, 109, 111-120].

Tabla 1.02. Factores que influyen sobre la colmatación de la membrana en los BMS [39].

Características de la alimentación	**Características de la biomasa**	**Características del módulo y la membrana**	**Condiciones operacionales**
Pretratamiento realizado.	Parámetros globales (viscosidad, densidad, oxígeno disuelto).	Tamaño de los poros.	Edad del lodo.
Complejidad del residual de entrada.	Características de los flóculos.	Configuración de la membrana.	Limpieza de la membrana.
Velocidad de carga del residual.	Presencia y tipos de SPE.	Material.	Aireación.
		Hidrofobicidad de la membrana.	Modo de filtración.
			Caudal impuesto.

Tabla 1.03. Factores que influyen en la disminución del caudal de filtración [39].

Propiedades del lodo activado	**Actúa sobre:**	**A través de:**
Tamaño de las partículas.	Resistencias.	Formación de la capa de gel / torta.
Características de los flóculos.	Resistencias.	Formación de la capa de torta.
Viscosidad	PTM.	Fuerzas de cizallamiento.
Solutos (cantidad y calidad).	Resistencias.	Adsorción, bloqueo de poros, capa de torta.
pH.	Resistencias.	Adsorción de algunas especies, cristalización, desnaturalización de las proteínas.
Temperatura.	Viscosidad (Permeado).	Fuerzas de cizallamiento.
Propiedades de la membrana	**Actúa sobre:**	**A través de:**
Material.	Resistencias, PTM.	Caudal de permeado, adsorción, bloqueo de poros.
Tamaño de poro, porosidad.	Resistencias, PTM.	Caudal de permeado, adsorción, bloqueo de poros, capa de torta.
Configuración.	PTM.	Caudal de permeado, condiciones operacionales, estrategias de limpieza.
Condiciones operacionales	**Actúa sobre:**	**A través de:**
Velocidad tangencial.	Resistencias.	Fuerza de cizallamiento, formación de la capa de torta.
Filtración a flujo constante.	Resistencias, PTM.	Adsorción, bloqueo de poros, formación de la capa de gel / torta.
Filtración a presión constante.	Resistencias, PTM.	Adsorción, bloqueo de poros, formación de la capa de gel / torta.

Entre los modelos más empleados para la descripción del proceso de colmatación de la membrana se encuentra el modelo propuesto por Li y Wang [33] para sistemas de filtración a caudal constante. El modelo permite determinar la masa suspendida que se adhiere sobre la superficie de la membrana y, de esta manera, calcular las resistencias a la filtración que ejerce la torta de lodo que se forma sobre la superficie de la membrana. La predicción de la PTM en el modelo se realizaba a partir del cálculo de la resistencia total, como la suma de la resistencia intrínseca de la membrana, la resistencia de la torta de lodo y la resistencia de los poros, para lo que se dividió la membrana en 128 secciones y se asumió que eran atravesadas por un flujo de igual magnitud y sentido, lo que realmente no es cierto, por lo que constituye una deficiencia del mismo. Por su parte, Wu *et al.* [35], partiendo del modelo de Li y Wang [33], desarrollaron

un modelo más fenomenológico que tuvo en cuenta el efecto del tamaño de las partículas en el proceso de colmatación de la membrana, incluyendo en su modelo la determinación de las partículas coloidales entrampadas en la torta de lodo formada y las partículas solubles adheridas a las paredes de los poros de la membrana. Por su parte, Liu *et al.* [121] desarrollaron un modelo de deposición de partículas coloidales teniendo en cuenta la probabilidad de colisiones de las mismas sobre la superficie de la membrana, empleando para ello la distribución de Boltzmann, obteniendo una buena correspondencia entre los valores de salida del modelo y los datos experimentales. Sin embargo, estos modelos no tuvieron en cuenta la naturaleza de las sustancias que colmatan la membrana, como son el caso de las SPE enlazadas y solubles, debido a la viscosidad que presentan.

Un análisis detallado de estos modelos se realiza en un artículo reciente del autor de esta tesis [122]. Igualmente se han publicado algunos trabajos interesantes sobre la modelación relacionada con la descripción del proceso de colmatación de la membrana, que tienen en cuenta no solo los efectos negativos sino también los efectos positivos. Wu *et al.* [123] desarrollaron un modelo que combina los procesos de degradación biológica con los de separación física, el cual tuvo en cuenta la remoción de la DQO soluble durante el paso del fluido a través de la membrana durante el proceso de filtración. Para el desarrollo de este modelo se partió de la base de que parte de la DQO soluble es adsorbida por la torta y la membrana, mientras que una porción se transporta de regreso al sistema como resultado de la aireación, y otra parte es degradada por la biomasa que habita dentro de la torta de lodo durante el paso del fluido a través del sistema torta-membrana.

Por su parte, Wang y Li [120] modelaron la deposición de partículas individuales sobre la superficie de una membrana limpia en un sistema de filtración cruzada, para ello tuvieron en cuenta las fuerzas aleatorias Brownianas y la componente polar de las fuerzas interactivas del sistema partícula - membrana. El modelo desarrollado permite ser expandido para tener en cuenta condiciones de filtración mucho más complejas.

1.3.2.2. Influencia de las sustancias poliméricas extracelulares en el proceso de colmatación de la membrana

Las sustancias poliméricas extracelulares constituyen uno de los componentes principales de los lodos activados, y uno de los más importantes factores en el proceso de colmatación de la membrana [104, 124-127]. Estas sustancias se pueden encontrar de dos maneras diferentes: enlazadas al flóculo o disueltas, dependiendo de su localización o del papel que juegan en el

metabolismo microbiano [128]. Las SPE enlazadas al flóculo están constituidas por polisacáridos, ácidos nucleicos, lípidos, ácidos húmicos, etc., los cuales se localizan en el exterior de la superficie de la célula [22]. Las SPE solubles o PMS se definen como componentes celulares solubles que son liberados durante la lisis celular, difundida, a través de la membrana celular, consumidas durante la síntesis o simplemente se excretan para algún propósito [96]. Una característica que tienen en común es que ambos constituyen material orgánico de origen microbiano que contienen electrones y carbono, pero no son células activas [96]. Al principio se creía que la biomasa era la principal responsable de la formación de la torta de lodo. Más tarde se consideró que las SPE enlazadas al flóculo son las principales responsables de la formación de la torta de lodo y de la resistencia específica a la filtración. Sin embargo, en los últimos años se ha prestado mucha más atención a los PMS y otras sustancias orgánicas solubles por el efecto que causan, llegando a considerarse cruciales en el proceso de colmatación de la membrana [129].

1.3.2.2.1. Sustancias poliméricas extracelulares enlazadas al flóculo

Las SPE enlazadas no solo se reportan como el principal componente responsable de mantener el flóculo en una matriz tridimensional, sino también como el factor clave en el proceso de colmatación de la membrana. Cho *et al.* [130] encontraron una relación entre las SPE enlazadas y la resistencia específica de la torta a la filtración, estableciendo una ecuación funcional en la cual la resistencia específica a la filtración (α_c) es directamente proporcional a la concentración de las SPE enlazadas. La expresión desarrollada por Cho *et al.* [130] se obtuvo mediante un análisis dimensional y el ajuste de un modelo no lineal empleando datos experimentales, seleccionando para ello la curva de parámetros Chapman-4 (Ec. 1.10).

$$\alpha_c = \frac{PTM}{\mu_s^2}\left[a + b\left(1 - exp\left(-c\left(\frac{S_{SMP}}{X_{TSS}}\right)\right)\right)\right]^d \qquad \text{(Ec. 1.10)}$$

En la expresión anterior a, b, c y d constituyen constantes empíricas, que se obtienen a través de un proceso de calibración descrito por los autores, μ_s es la viscosidad del lodo (Pa s), S_{SMP} es la concentración de PMS (mgDQO L^{-1}) y X_{TSS} es la concentración de SST (g L^{-1}). Por su parte, Ahmed *et al.* [131] también observaron el incremento de la resistencia específica a la filtración como resultado del incremento de la concentración de polisacáridos, lo que trajo consigo un aumento de la PTM. Janus [38] determinó la resistencia específica a la filtración mediante una modificación de la expresión propuesta por Ahmed *et al.* [131]. Ji y Zhou [132] indicaron que tanto la composición como la cantidad de SPE adherida a la superficie de la

membrana influyen en el proceso de colmatación de la membrana, y que el contenido total de biopolímeros en la suspensión de lodo juega un papel más importante que las SPE enlazadas que se reflejan en la extensión del proceso de colmatación de la membrana. Aunque no existe información disponible en la literatura, se cree que las macromoléculas, como las SPE enlazadas, contribuyen a fortalecer la adhesión de las partículas, así como también su relación con la compresibilidad de la torta de lodo formada sobre la superficie de la membrana [129]. Patsios y Karabelas [133] demostraron el efecto crítico de la materia orgánica disuelta y las SPE enlazadas en la colmatación de la membrana.

A pesar de que son muchos los estudios que demuestran la influencia de estas sustancias en el proceso de colmatación de la membrana, existen otros que reportan una pequeña correlación de estas sustancias con el proceso de colmatación de la membrana. Rosenberger y Kraume [134] no observaron una influencia significativa de las SPE enlazadas en la filtrabilidad del lodo, a diferencia de las SPE solubles, que resultaron ser las de mayor impacto. Esto fue confirmado por Yamato *et al.* [135], los cuales no encontraron una relación clara de estas sustancias con el proceso de colmatación de la membrana, reportando concentraciones de SPE enlazadas inferiores a 10 mg g^{-1} de sólidos suspendidos. Pan *et al.* [136] no encontraron una influencia significativa de las SPE enlazadas en la colmatación de la membrana.

Todas estas investigaciones muestran en general la gran influencia o impacto que tienen las características del lodo en el proceso de colmatación de la membrana, y que las SPE enlazadas no pueden considerarse como las únicas sustancias que influyen en ese proceso. Independientemente de las investigaciones y las diferentes discrepancias de los resultados obtenidos por muchos autores, es claro que estas sustancias están muy relacionadas con las características del lodo, tales como: el índice de volumen del lodo, la floculación, la hidrofobicidad, la carga de la superficie y la viscosidad del lodo, las cuales están directamente relacionadas con el proceso de colmatación de la membrana [22]. Al mismo tiempo, es importante tener en cuenta que no existe un procedimiento estándar de extracción de estas sustancias [137-139], lo que puede ser el responsable de las principales discrepancias reportadas por los diferentes autores en el transcurso de los años. No obstante, su influencia directa o indirecta en el proceso de colmatación de la membrana debe incluirse en la modelación de este fenómeno.

1.3.2.2.2. Sustancias poliméricas extracelulares solubles

Recientemente la influencia de las SPE solubles o PMS ha atraído la atención de los investigadores [140-151]. Geng y Hall [145] observaron que la distribución de la talla de los flóculos y la cantidad de SPE solubles o PMS en la mezcla de licor fueron los elementos más importantes que influyeron en el proceso de colmatación de la membrana. Las SPE enlazadas no mostraron influencia significativa en la colmatación de la membrana. Rosenberger *et al.* [141] encontraron que los PMS contenidos en el lodo (materiales solubles y coloidales) tenían un mayor impacto en la colmatación de la membrana y que podían provocar diferencias en el funcionamiento de las membranas entre dos BM idénticos. Yao *et al.* [146] obtuvieron que la colmatación irreversible era directamente proporcional a la concentración de PMS. Pan *et al.* [136] observaron que los solutos como los PMS contenidos en la mezcla de licor son responsables de la colmatación de la membrana, lo que no se puede prevenir mediante el incremento de la intensidad de aireación. Kim y Nakhla [147] reportaron que las mayores velocidades de colmatación se favorecieron preferiblemente por los PMS que por las SPE enlazadas. De igual manera, Wang *et al.* [148] y Marín *et al.* [149] observaron una correlación mucho más acentuada de los PMS con la colmatación de la membrana que con las SPE enlazadas. La mayoría de las sustancias orgánicas solubles, incluyendo los PMS pueden entrar en los poros de las membranas de micro y ultrafiltración, las cuales por el tamaño de sus moléculas y sus propiedades adherentes pueden acumularse parcialmente en el interior de los poros de la membrana, ocasionando la obstrucción de los mismos [129]. Jiang *et al.* [150] reportaron que un mayor porcentaje de moléculas de bajo peso molecular de PAU causaron un bloqueo de poros de la membrana mucho más severo que los PAB. Wu *et al.* [151] encontraron que los PMS constituyen las sustancias solubles con mayor influencia en el bloqueo u obstrucción de los poros.

Quizás el componente más corriente y más mencionado en relación al proceso de colmatación de la membrana lo constituye el grupo de los productos microbianos solubles [22, 23]. Dependiendo de la preparación de la muestra y la técnica analítica, estos grupos contienen biopolímeros solubles y coloidales, mayormente polisacáridos (PS) o carbohidratos, y proteínas. Principalmente los PS se han considerado responsables de causar la colmatación de la membrana [140, 152], algunas veces los PS causan mayor colmatación que los coloides orgánicos [153]. Kayaalp *et al.* [154] encontraron una fuerte relación entre las SPE totales y las resistencias a la filtración, donde la resistencia de la torta resultó ser la más significativa.

Los análisis realizados revelaron una mayor acumulación de proteínas que de carbohidratos debido a que las proteínas eran más pegajosas.

1.4. Calibración de modelos dinámicos de lodos activados

Para la aplicación exitosa de los modelos de lodos activados en la simulación del tratamiento de aguas residuales existe una serie de etapas que comienzan por la definición del objetivo de la modelación, la colección de datos y la verificación de la calidad de los mismos, la programación de los diferentes módulos que componen los modelos incluyendo los modelos hidráulicos, la calibración del modelo, y la validación y empleo del modelo. Diversos son los protocolos que se han desarrollado para la calibración de los modelos de lodos activados, tales como STOWA, HSG, WERF, BIOMATH, entre otros [155].

Protocolo de BIOMATH

Este protocolo fue desarrollado por Vanrolleghem y colaboradores [156-158]. El mismo está compuesto de 4 etapas fundamentales y 12 módulos, de los cuales algunos pueden ser obviados de acuerdo a los objetivos del proceso de calibración. En la primera etapa se realiza la definición de los objetivos de la modelación, los cuales estarán condicionados por el tiempo y la información disponible.

La segunda etapa corresponde a la colección detallada de los datos de la instalación: los procesos de transferencia de masa (hidráulicas y de oxígeno), los procesos biológicos, los procesos de sedimentación, así como también se incluye la caracterización del influente. Para el trabajo experimental incorporan una metodología de diseño de experimento de optimización, para garantizar de esta manera una mayor eficiencia en el laboratorio, debido fundamentalmente a lo costoso y tedioso que resulta la experimentación en este tipo de sistemas. Finalmente, en esta etapa, conociendo un estimado de las características del influente y de las condiciones operatorias, se desarrollan los modelos de transferencia de masa, de sedimentación y de los procesos biológicos de los modelos ASM.

La tercera etapa incluye la calibración de los modelos antes mencionados empleando para ello datos experimentales dinámicos colectados en la planta, relacionados con los procesos descritos e incorporando los valores de los parámetros obtenidos ya sea a escala de laboratorio o a gran escala. En el proceso de calibración de estos modelos se tiene en cuenta la relación que existe entre los modelos biológicos y de sedimentación con el influente y la calidad del efluente. Luego, partiendo de estos resultados se procede a realizar un análisis de sensibilidad

del modelo dinámico global en aras de seleccionar los parámetros de mayor influencia en el modelo.

En la cuarta etapa, se realiza la calibración del modelo de lodos activados empleando nuevamente los datos correspondientes al influente y los parámetros estimados en la tercera etapa, mientras que las variables de salida se seleccionan de acuerdo a los objetivos del estudio, o de la disponibilidad y calidad de los datos. La calibración se realiza a partir de la minimización de una función objetivo que compara los datos de salida del modelo con los datos experimentales disponibles, lo cual se puede realizar manualmente o empleando métodos de optimización.

Protocolo de STOWA

Este protocolo se ha desarrollado a partir de las experiencias obtenidas durante la calibración de más de 100 plantas en Holanda [159]. De manera similar a BIOMATH, comienza con la definición de los objetivos del estudio de calibración. Luego se realiza una descripción de los procesos fundamentales que tienen lugar en la instalación. Posteriormente se realiza la colección y verificación de datos experimentales tales como la composición y velocidades de los flujos de los diferentes procesos, así como también la definición del volumen de componentes. En este protocolo se recomienda la utilización de balances para comprobar la consistencia de los datos (ej. chequear los flujos), los cuales deben verificarse antes de proceder con la calibración [160, 161]. En el cuarto paso se define la estructura del modelo, lo cual incluye la selección de los modelos biológicos ASM, la transferencia de oxígeno, los hidráulicos, los sedimentadores, y los controladores de la planta. En el quinto paso, se colecta toda la información concerniente a los diferentes flujos de la planta (influente, efluente, purga, recirculación, etc.).

Finalmente, el modelo de lodos activados se puede calibrar, para lo cual el protocolo aconseja una primera calibración comparando los resultados del modelo con los datos experimentales. En caso de encontrarse grandes discrepancias se debe proceder a verificar nuevamente los datos, así como los diferentes balances y procesos. Una vez verificado esto se procede entonces a la calibración detallada del modelo, para lo cual STOWA provee un manual del procedimiento de calibración en el cual los parámetros de diferentes procesos biológicos se calibran individualmente hasta alcanzar una adecuada correspondencia entre los resultados del modelo y los datos experimentales [162]. En este protocolo, se presentan las variables a calibrar en un orden de importancia de acuerdo a las experiencias de STOWA. Una vez culminado el

proceso de calibración, se recomienda que el modelo se valide empleando datos experimentales que correspondan a diferentes períodos de trabajo y diferentes condiciones de operación.

El protocolo de Hochschulgruppe (HSG)

Este protocolo fue introducido por varios institutos académicos de Hochschulgruppe trabajando en la simulación de los modelos ASM empleados en Alemania, Austria y Suiza [163]. De manera similar a los demás protocolos, la primera fase está relacionada con la definición de los objetivos del estudio de calibración. Luego le sigue la fase de colección de datos relacionados con la distribución o conformación de la planta, así como también la caracterización de los flujos correspondientes al influente, efluente, y las concentraciones dentro del reactor. Usando esta información general de la planta se selecciona una versión preliminar del modelo a emplear para la simulación de la instalación en estudio. Este modelo está constituido por un conjunto de modelos que describen los procesos hidráulicos, sedimentación, control automático y biológico. En la fase 3 de este protocolo se realiza la verificación de la calidad y consistencia de los datos mediante balances de masas de manera similar a los demás protocolos.

En la fase 4, antes de la calibración del modelo dinámico global, se procede a la calibración del modelo hidráulico. Esto se puede realizar mediante el empleo de trazadores, o de manera alternativa se propone el empleo de CFD para la determinación de la cantidad de tanques en serie para una adecuada modelación del comportamiento del oxígeno en el interior de un reactor mezclado. Posterior a esto se realiza una simulación previa con el modelo, donde se hace una comparación de los resultados del modelo con una media de los datos de la planta. También se realiza un análisis de sensibilidad con el propósito de encontrar los parámetros más influyentes en las variables de salida.

En la fase 5 se realiza una campaña de colección de datos de la planta en condiciones dinámicas para ser empleados en la calibración dinámica del modelo. La frecuencia, la ubicación y el tipo de mediciones deben realizarse basado en la evaluación del modelo en los pasos anteriores. En este aspecto se recomienda que la duración de la campaña de colección de datos sea superior a 10 días para incluir información del funcionamiento de la planta al menos durante un fin de semana. En este paso también se lleva a cabo la verificación de la calidad y consistencia de los datos.

En la fase 6 se realiza la calibración dinámica del modelo global. Para ello, primeramente, las variables del modelo deben inicializarse simulando el modelo por varias semanas en

dependencia del SRT de la planta. Luego, los parámetros del modelo deben calibrarse siguiendo un proceso iterativo similar al protocolo de STOWA. El éxito de la calibración se evalúa a partir del chequeo visual considerando los picos y los valores medios de los resultados de la simulación. De manera similar a los demás protocolos, se recomienda la validación del modelo, mediante el empleo de datos obtenidos bajo diferentes condiciones de operación a las de los datos empleados durante la calibración (diferentes temperaturas, diferentes edades de los lodos, etc.).

En la fase 7, y final, el modelo calibrado y validado se emplea en la simulación de diferentes escenarios definidos de acuerdo a los objetivos del estudio, para los cuales se propone un índice como criterio para comparar los diferentes escenarios. Al final del proceso se emite un documento con los detalles del proceso desde el comienzo hasta que se alcanzan los objetivos.

Protocolo de WERF

Este protocolo refleja la práctica de Norteamérica en la calibración de modelos ASM, el cual se basa en la experiencia de un gran número de consultantes e investigadores en el campo de la modelación de lodos activados a gran escala con un amplio rango de propósitos. La fase 1 de este protocolo consiste en introducir la configuración de la planta en un simulador (colección de datos físicos de la planta, la carga en el residual de entrada, y los parámetros de funcionamiento de la planta).

En la fase 2 se colecta información adicional sobre la planta en estudio. Esta fase incluye la recolección de datos históricos, nuevas mediciones (a escala de laboratorio y a gran escala) e indicando claramente las restricciones realizadas. La fase 3 corresponde a la calibración, la cual se desarrolla a diferentes niveles de calibración (*aproximación por niveles*). En la fase 4 se procede a la validación del modelo, y una vez validado el mismo está listo para su utilización. De manera similar a los demás protocolos de calibración, WERF depende mucho del objetivo de la calibración y este propone un enfoque por niveles, con 4 niveles diferentes de calibración. En este enfoque, la calibración del modelo comienza a partir de un nivel simple y avanza hacia un nivel más sofisticado/complicado. Con cada incremento de nivel la precisión de la calibración también aumenta. La calibración en el nivel 1 emplea los valores estándares y las restricciones del modelo a gran escala. Este nivel de calibración se emplea para el diseño de una planta donde no existe información sobre los procesos y la información sobre el influente está disponible. El nivel 2 de calibración emplea solamente datos históricos. Un punto importante de atención lo constituye el llamado proceso de condicionamiento de los datos, el

cual incluye procesamiento, limpieza y correcciones de los datos históricos brutos. En este nivel pueden usarse series de análisis de datos y métodos estadísticos para detectar problemas en los sensores, etc. La información filtrada es sometida a una etapa de *reconciliación de datos*, donde la calidad de los datos de la planta se verifica empleando balances de masas y el conocimiento de los expertos. Por esta razón en este nivel de calibración existen varios parámetros que pueden determinarse a partir de datos históricos ($f_{SU_XCB,hyd}$, $f_{XU_Bio,lys}$, coeficientes de saturación, etc.). El nivel 3 de calibración busca mejorar los resultados de la calibración estableciendo un monitoreo dinámico por campaña de medición para colectar información con una alta frecuencia de muestreo sobre la dinámica de la planta y las características del influente. También se realizan *pruebas de stress* para determinar las capacidades máximas de la planta en condiciones extremas (ej. cuando la planta se somete a altas cargas en el influente o cuando ocurre una falla en el clarificador, etc.). Además, las condiciones hidráulicas de los tanques de aireación (comportamiento de mezclado) se pueden determinar también (ej. mediante el empleo de trazadores o fórmulas empíricas).

En el nivel 4 de calibración se incluye la medición directa de los parámetros. En otras palabras, se realiza una caracterización detallada del influente, y una estimación detallada de los parámetros estequiométricos y cinéticos. Este nivel de calibración se recomienda en caso de que el nivel 3 de calibración no conduzca a una calibración exitosa debido al pobre contenido de información de las campañas de mediciones dinámicas o por la complejidad del modelo. Los experimentos realizados a escala de laboratorio se enfocan fundamentalmente a la determinación de los parámetros de la nitrificación (fundamentalmente las velocidades de crecimiento y muerte celular de los microorganismos autótrofos) y a la caracterización del influente.

Comparación de los protocolos

Sin *et al.* [162] realizaron un estudio comparando los protocolos de calibración antes mencionados, a partir del desarrollo de una matriz DAFO. Entre las principales similitudes se encuentran:

1. Definición de los objetivos del procedimiento de calibración.
2. La colección de datos, así como la verificación y reconciliación de los mismos (SRT, flujos, controladores, etc.), y mediciones adicionales (campañas intensivas de mediciones).

3. La validación de los modelos se debe realizar empleando datos experimentales obtenidos bajo diferentes condiciones de operación a los empleados en el proceso de calibración.

Mientras, que entre las principales diferencias pueden mencionarse las siguientes:

1. Diseño de las campañas de medición o tomas de datos: frecuencia, ubicación, duración de las mediciones, etc.
2. Los métodos experimentales para la caracterización del agua residual y la estimación de los parámetros cinéticos y estequiométricos.
3. La calibración de los parámetros del modelo: la selección de los parámetros a calibrar, y en la manera en la cual se realiza la calibración.

Otra gran diferencia entre los protocolos de calibración que existen actualmente está relacionada con el orden de calibración de los procesos o modelos que componen el modelo global. Por ejemplo, en el caso del protocolo de STOWA, se propone una calibración de los procesos por separado, y esto podría alejarnos de la realidad si se tiene en cuenta que todos los procesos están relacionados o al menos influenciados por otros que tienen lugar simultáneamente. Sin embargo, existen protocolos que realizan la calibración de los submódulos por separados y, al final, la calibración del modelo global. El hecho de que la gran mayoría de los procesos en los modelos ASM estén relacionados entre sí no implica que determinados parámetros no puedan calibrarse en procesos aislados: como es el caso de la simulación de pruebas respirométricas, donde se pueden simular la actividad de los microorganismos heterótrofos por separado de los autótrofos, lo cual simplificaría considerablemente el modelo a calibrar , permitiendo estimar dichos parámetros con un mayor grado de precisión, y reduciendo el tiempo del proceso de optimización.

La calibración de los modelos ASM son usualmente conducidos a través de la minimización de una función de costo, la cual describe por lo general las diferencias entre la predicción del modelo y los datos experimentales [155]. Sin embargo, los modelos ASM contienen una gran cantidad de parámetros, lo cual dificulta seleccionar los parámetros a calibrar. En los últimos tiempos existe una tendencia marcada a la utilización de métodos matemáticos para la estimación de los parámetros de los modelos ASM, incluso la composición del influente, conociendo la composición global en términos de DQO, N y P, lo cual aumenta el nivel de utilización de los mismos, pues el fraccionamiento de la composición del influente constituye un proceso largo y complejo. Es importante destacar que esto es recomendable realizarlo

cuando se parte de un modelo previamente validado, de lo contrario se corre el riesgo de obtener resultados alejados de la realidad.

Por otro lado, a pesar del desarrollo que se ha alcanzado en los últimos años en la capacidad de cómputo, un gran volumen de parámetros a calibrar retarda considerablemente el proceso de optimización, y en ocasiones pueden conducir a resultados erróneos. Por ello, es necesario un proceso previo de identificación que permita reducir este subespacio de parámetros a calibrar, y que permita alcanzar resultados satisfactorios. Actualmente, a pesar de la gran similitud entre los diferentes protocolos de calibración, aún existen grandes diferencias en cuanto al proceso de identificación de los parámetros a calibrar.

Protocolo de calibración de Brun *et al.* [164]

Entre los trabajos más significativos realizados en este tema está el realizado por Brun *et al.* [164], quienes implementaron una nueva metodología para la identificación de los parámetros a calibrar, combinando tres aspectos fundamentales: 1-El grado de incertidumbre con el cual se conocen los parámetros del modelo, 2-La sensibilidad de las variables de salida a las variaciones individuales de los diferentes parámetros del modelo y 3- Los cambios en las variables de salida del modelo no deben anularse por los cambios en otros parámetros. El primer aspecto lo tuvieron en cuenta mediante la introducción de una clasificación de clases de parámetros atendiendo al nivel de incertidumbre con el cual han podido ser determinados: clase 1 (5 % de incertidumbre relativa), clase 2 (20 % de incertidumbre relativa) y clase 3 (50 % de incertidumbre relativa). El segundo aspecto se evaluó a partir del cálculo de la sensibilidad de las variables de salida a la variación de cada parámetro del modelo por separado incluyendo el primer aspecto, para lo que emplearon la siguiente expresión:

$$S_{ij} = \frac{\Delta\theta_j}{sc_i}\frac{\partial\eta_i}{\partial\theta_j} \qquad \text{(Ec. 1.11)}$$

donde: $\frac{\partial\eta_i}{\partial\theta_j}$ representa la variación de las variables de salida respecto al parámetro del modelo θ_j evaluado en θ_0; θ_0 es el punto del espacio donde se realiza el análisis de sensibilidad. $\Delta\theta_j$ es la variación del parámetro del modelo, empleándose el valor de incertidumbre relativa para cada valor de θ_0 y sc_i constituye un factor de escala con las mismas dimensiones que la variable de salida en estudio, empleándose los valores medios experimentales de las variables de salida en estudio.

Por otro lado, calcularon la sensibilidad cuadrática media de todas las variables de salida del modelo a los cambios individuales de cada uno de los parámetros estudiados, para lo cual emplearon la siguiente expresión:

$$\delta_j{}^{msqr} = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} S_{ij}{}^{2}} \qquad \text{(Ec. 1.12)}$$

El tercer aspecto fue evaluado mediante el cálculo del índice de colinealidad (γ_K) definido como:

$$\gamma_K = \frac{1}{\sqrt{\tilde{\lambda}_k}} \qquad \text{(Ec. 1.13)}$$

donde: $\tilde{\lambda}_k$ constituye el menor autovalor de $\tilde{S}_K{}^T \tilde{S}_K$, $\tilde{S}_K$ es la submatriz de sensibilidad normalizada de *nxk* que contiene las columnas que corresponden al parámetro K, y $\tilde{S}_K{}^T$ es la traspuesta de $\tilde{S}_K$. En este caso, si γ_K es igual a 1 significa que las columnas son ortogonales y sería infinito en caso de que las columnas fueran linealmente dependientes.

Finalmente, con el propósito de relacionar los tres aspectos en un solo criterio definieron el parámetro ρ_K como:

$$D_K = det\left(S_K{}^T S_K\right)^{1/2k} = \left(\prod_{j=1}^{k} \lambda_j\right)^{1/2k} \qquad \text{(Ec. 1.14)}$$

Como bien se puede observar en la expresión anterior, D_K combina la información de $\delta_j{}^{msqr}$ y γ_K de una manera útil. El producto de los autovalores aumenta si $\delta_j{}^{msqr}$ es grande y γ_K es pequeño, y viceversa. Por tanto, altos valores de D_K indican un buen nivel de identificación del parámetro. Nótese que al multiplicar la matriz $\tilde{S}_K$ por su traspuesta se tiene en cuenta la colinealidad en el sentido de las filas y de las columnas también.

Sin embargo, a pesar de la gran fortaleza de esta metodología para la identificación de parámetros, es importante destacar que resulta muy engorrosa y muy poco práctica en el proceso de selección de los parámetros a calibrar en los modelos ASM debido, fundamentalmente, a la gran cantidad de tiempo que se emplea en la determinación de D_K para las numerosas combinaciones de parámetros que puedan realizarse, y aún más para los modelos que contengan gran cantidad de parámetros.

Protocolo de calibración de Chen *et al.* [155]

Por su parte, Chen *et al.* [155] propusieron un protocolo de calibración que consistió en la realización de dos análisis de sensibilidad. A partir del primer análisis de sensibilidad

seleccionaron aquellos parámetros con un valor superior a 0.25 para la calibración de su modelo, y una vez realizada la calibración procedieron al segundo análisis de sensibilidad, seleccionando nuevamente aquellos parámetros con valores de sensibilidad superiores a 0.25, y realizando una calibración del modelo, logrando finalmente una buena correspondencia entre los resultados experimentales y los del modelo, ya que después del primer proceso de calibración el modelo presentó dificultades en la predicción de los procesos de nitrificación. Durante su estudio observaron, que la sensibilidad de algunos parámetros del modelo podía cambiar con la variación de otros parámetros del mismo, y de ahí surgió la necesidad de un nuevo análisis de sensibilidad y calibración del modelo. En este trabajo no se tuvo en cuenta el grado de incertidumbre de los parámetros del modelo, lo cual podría haber simplificado el estudio considerablemente.

Hasta la fecha son muchas las metodologías empleadas para la calibración de los modelos de lodos activados que van desde la calibración manual atendiendo al criterio de experto o simplemente empleando el método de *prueba y error* hasta la calibración automática empleando métodos de optimización.

Protocolo de calibración de Di Bella *et al.* [40]

Di Bella *et al.* [40] realizaron la calibración de un modelo integrado (sistema biológico enlazado al sistema de filtración). Para ello primeramente procedieron a la calibración del modelo manualmente a través del método de *prueba y error*, buscando una buena correspondencia entre los valores de las variables de salida del modelo y los datos experimentales (sólidos suspendidos totales en el interior del reactor y la demanda química de oxígeno, el amonio y el nitrato en el efluente). Primero se procedió a la calibración del modelo biológico y posteriormente al modelo de filtración. Una vez terminada la primera fase de calibración del modelo empleando el método de *prueba y error* se pasó a una etapa más avanzada de calibración, la calibración automática del modelo empleando Monte Carlo. El proceso de calibración con Monte Carlo necesitó más de 10000 simulaciones y empleó como medida de eficiencia el criterio de Nash-Sutcliffe (1970), de manera que el proceso de calibración fue conducido a partir de la maximización de la eficiencia:

$$E_i = 1 - \frac{{\sigma_{e,i}}^2}{{\sigma_{o,i}}^2} \qquad \text{(Ec. 1.15)}$$

donde: ${\sigma_{e,i}}^2$ es el error de la varianza, el cual es definido como la diferencia entre los datos simulados y experimentales, ${\sigma_{o,i}}^2$ es la varianza de las observaciones, el subíndice *i* indica las

diferentes variables: SST, DQO del efluente, NH_4^+ y NO_3^- en el efluente. Un gran número de juegos de datos se generan a través de muestreos uniformes, o incorporando conocimientos previos acerca de la distribución de los parámetros, mediante el uso del método de Monte Carlo. El modelo se corrió para cada juego de parámetros y las variables de salida del mismo se compararon con los juegos de datos correspondientes a la observación. El funcionamiento de cada prueba se evaluó a través de la medida de eficiencia de Nash-Sutcliffe (1970). Todos los parámetros que alcanzaron el umbral de probabilidad fueron retenidos. De acuerdo con la metodología de estimación de la Probabilidad e incertidumbre generalizada (GLUE: del inglés Generalized Likelihood Uncertainty Estimation), el umbral mínimo se seleccionó como cero. Los juegos de datos con una probabilidad pobre (ej. eficiencia menor que cero) se rechazaron, mientras que los demás fueron retenidos. Mannina *et al.* [90] realizaron un estudio sobre la aplicabilidad de la metodología de GLUE no solo en la hidrología, sino también en la calibración de los modelos de lodos activados.

1.5. Consideraciones finales

En los últimos años se ha producido un incremento significativo en el empleo de los biorreactores con membranas en el tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales, al mismo tiempo que va cobrando interés en el tratamiento de aguas residuales hospitalarias. Sin embargo, estas instalaciones no operan al máximo de sus potencialidades, debido a los costos asociados a los procesos de aireación del sistema biológico, y al proceso de colmatación de la membrana. La experimentación en este tipo de instalación resulta costosa, ya que la misma implica un gran consumo de recursos, esfuerzos y tiempo. La modelación de estos sistemas constituye una herramienta indiscutible para el estudio de estas instalaciones. Sin embargo, aunque es evidente el avance en la modelación de estos sistemas, todavía no se logra una descripción completamente fenomenológica del sistema biológico enlazado al proceso de colmatación de la membrana. El crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato, constituye un elemento importante a tener en cuenta en los modelos biológicos, los cuales deben ser enlazados con el sistema de colmatación de la membrana, no solo teniendo en cuenta la influencia de los PMS, sino también las SPE enlazadas al flóculo, las cuales de una manera u otra están directamente relacionadas con este proceso.

Por otro lado, la calibración de estos sistemas constituye una tarea ardua, debido fundamentalmente a la complejidad y al gran número de procesos que tienen lugar en estos sistemas. Hasta la fecha son varios los protocolos desarrollados para la calibración de estos

sistemas como se pudo ver anteriormente. Sin embargo, en el caso de estudio no es recomendable emplear ninguno de los 4 primeros protocolos abordados en el capítulo de revisión bibliográfica, solo tomar las ideas conceptuales de los mismos. Estos protocolos requieren de una colección de datos rigurosa, donde una gran cantidad de parámetros estequiométricos y cinéticos se determinan experimentalmente, y en este estudio, solo se cuenta con información experimental de sus principales parámetros de control. Por esta razón, la calibración del modelo desarrollado en esta tesis se enfocará mayormente a una calibración matemática mediante la minimización de una función objetivo formada por las principales variables de entrada (parámetros estequiométricos y cinéticos) y de salida del sistema (DQO del sobrenadante, $N\text{-}NO_2^-$, $N\text{-}NO_3^-$, $N\text{-}NH_4^+$, PTM, entre otros) teniendo en cuenta algunas de las ideas planteadas en las metodologías empleadas por Brun *et al.* [164] y Chen *et al.* [155]. Estas metodologías son más prácticas y requieren de un menor consumo de recursos y de tiempo.

CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Descripción de las instalaciones experimentales

2.1.1. BMS a escala de laboratorio

Esta instalación experimental fue empleada por Zarragoitia-González [39] (Anexo 1), la cual fue operada en condiciones completamente aerobias durante todo el estudio. De la misma solo se tienen los datos experimentales correspondientes a los procesos biológicos relacionados con los microorganismos heterótrofos en condiciones aerobias, en este caso, la composición del residual de entrada y del permeado de salida, así como su principal parámetro de control, la PTM. Los experimentos se realizaron en un BMS de 10.5 L de volumen útil y 15 L de volumen total. El biorreactor está formado por un tubo transparente de PVC de 1 m de altura y 11 cm de diámetro interno, en el interior del cual se ha sumergido un módulo de membranas de fibras huecas protegidas por un tubo de 5 cm de diámetro. La membrana posee un área total de filtración de 0.3 m^2 (suministrada por POLYMEM S. A., Toulouse, Francia). Las fibras huecas con configuración en U construidas en polisulfona presentan un diámetro promedio de los poros de 0.1 µm con un diámetro interno de 0.4 mm y externo de 0.7 mm. El BMS fue inoculado con lodo activado de la planta de tratamiento de residuales de Brax (2000 habitantes equivalentes, solo aguas residuales domésticas). En el anexo 2 se muestran las características del agua residual con la cual se desarrollaron los 4 experimentos realizados por Zarragoitia-González [39].

Los valores medidos de la DQO a la entrada del biorreactor pueden ser considerados moderados, lo que se corresponde con las características del agua residual de entrada utilizada. Estos valores presentan una variabilidad entre 84 y 300 mg L^{-1}, para el agua residual de entrada. Las condiciones de operación en las cuales se llevaron a cabo los experimentos antes mencionados se presentan en el anexo 3.

2.1.2. BMS a escala piloto

En el presente estudio se trabajó con aguas residuales hospitalarias en condiciones reales. Para ello se empleó un BMS piloto (Fig. 2.01) (Anexo 4), instalado a la salida del hospital de Purpan, Toulouse, Francia. Esta instalación completamente automatizada estaba acoplada a una computadora lo que permitía su control y operación a distancia. La instalación está formada por un reactor biológico de 1000 L de volumen útil y de 1100 L de volumen total, operando con 650 L de lodos.

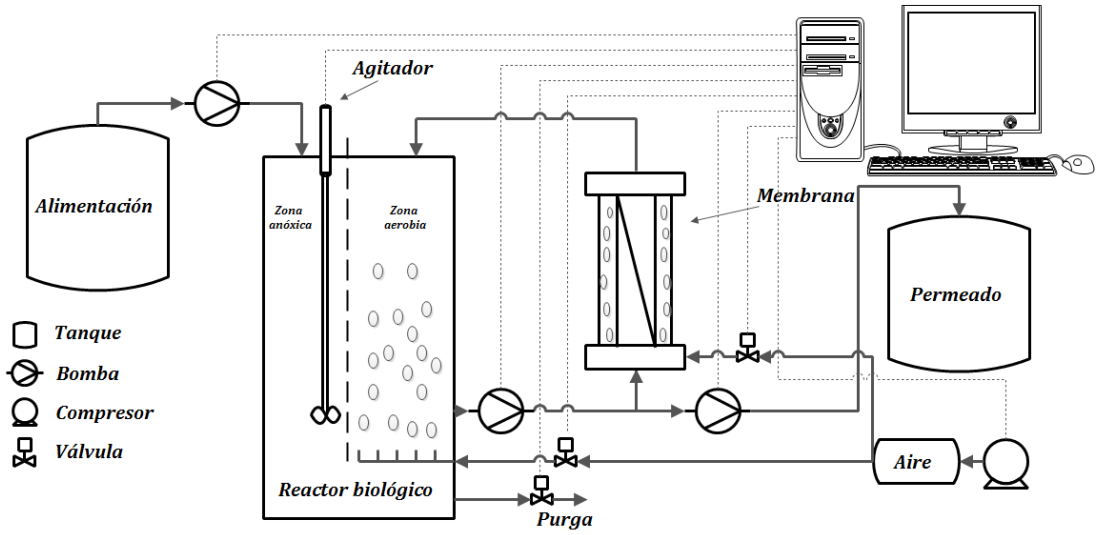


Fig. 2.01. Esquema general del BMS piloto.

En el reactor biológico se delimitan dos zonas fundamentales: una zona aerobia, en la que tienen lugar la degradación del carbono orgánico por las bacterias heterótrofas y la nitrificación por parte de las bacterias autótrofas, y una zona anóxica donde ocurren los procesos de desnitrificación, llevado a cabo fundamentalmente por bacterias heterótrofas en condiciones anóxicas, aunque recientemente se han encontrado algunas bacterias que logran desnitrificar en condiciones aerobias [165]. El lodo se agita de manera permanente, para lograr la homogeneidad de la mezcla y garantizar una mejor distribución del sustrato, y, por tanto, un mejor contacto bacteria-sustrato. La zona aerobia, se aireó periódicamente por un flujo de burbujas finas, donde los ciclos de aireación se modificaron en el transcurso del estudio, disminuyendo la duración de los períodos de aireación y aumentando la duración de los períodos sin aireación (60-45 min de aireación/60-150 min sin aireación), lo cual permitió lograr un equilibrio entre los procesos aerobios y anóxicos. La purga del sistema se realiza de manera tal que se garantiza una edad del lodo de 40 días. La instalación posee, además, un módulo de membranas poliméricas (polisulfona, POLYMEM, Francia) de fibras huecas, en el cual se lleva a cabo el proceso de separación física del agua tratada de la mezcla de lodo mediante la filtración. A diferencia de otras instalaciones, las membranas se encuentran sumergidas en un módulo externo al reactor biológico, por el cual se hace recircular 200 L de lodo por hora. Este diseño posibilita una mejor manipulación del módulo de membranas para la realización de la limpieza química una vez que se haya alcanzado el valor de presión transmembranal crítica (0.35 bar) o el recambio cuando se alcance su tiempo de vida útil. La filtración a través de la membrana se realizó de forma cíclica (1 min de filtración-1 min de relajación). Como resultado de la filtración, se deposita cierta cantidad de materia particulada,

coloidal o soluble sobre la superficie de la membrana o en el interior de sus poros, lo que provoca un aumento de la presión transmembranal en el tiempo, ya que el flujo instantáneo de filtración se mantiene constante a lo largo de la operación del sistema a razón de 50 L por hora. Es por ello que en la parte inferior del módulo de membranas se encuentra situado un difusor, por el cual se inyectan pulsos de burbujas gruesas intermitentes (1 min aireación- 1 min sin aireación) que al ascender chocan con las paredes de la membrana generando fuerzas de cizallamiento sobre la superficie de la misma, logrando desprender cierta cantidad de lodo. El tiempo de retención hidráulico fue de 26 horas. Durante todo el estudio se monitorearon los principales parámetros del sistema biológico y de filtración. Para el caso del sistema biológico el monitoreo se realizó mediante el empleo de un muestreador automático.

2.2. Caracterización del residual de entrada, del lodo y del efluente del BMS a escala piloto

La caracterización del residual de entrada constituye generalmente una tarea muy laboriosa, pero al mismo tiempo indispensable cuando se quiere estudiar la eficiencia de un sistema de tratamiento de aguas residuales. Para el caso del BMS piloto de Purpan, se conformaron muestras compuestas semanales tanto para el agua residual (alimentación) como para el efluente del BMS. Para la preparación de dichas muestras se tomaron volúmenes de 30 mL de agua residual cada 15 minutos durante un período de 7 días (de lunes a domingo), empleando un muestreador automático (Anexo 5). Al trabajar con esta muestra media semanal se logra una mejor aproximación a la realidad, mientras que una muestra puntual podría conducir a resultados alejados de la realidad.

Por otra parte, para la caracterización de los lodos, teniendo en cuenta que la composición de los mismos es más estable y que la edad del lodo es de 40 días, se tomaron dos muestras puntuales por semana. Tanto al residual de entrada, a los lodos y al permeado se les realizaron los análisis de SST, DQO y N. Los resultados de estos análisis se muestran en la tabla 2.01.

Tabla 2.01. Análisis realizados al agua residual, los lodos y al efluente del BMS.

Tipo de muestra	**SST ($g\ L^{-1}$)**	**DQO ($mg\ L^{-1}$)**	**N_T ($mgN\ L^{-1}$)**	**$N\text{-}NH_4^+$ ($mgN\ L^{-1}$)**	**$N\text{-}NO_3^-$ ($mgN\ L^{-1}$)**	**$N\text{-}NO_2^-$ ($mgN\ L^{-1}$)**
Agua residual	X	X	X	X	X	X
Lodos	X	-	-	-	-	-
Sobrenadante	-	X	-	-	-	-
Permeado	-	X	X	X	X	X

2.2.1. Sólidos suspendidos totales

Para la determinación de los SST se filtraron 3 muestras de 100 mL de residual de entrada empleando filtros de 1.2 µm (filtro de fibra de vidrio, 1.2 µm, Ø90 mm, Whatman). Los filtros se pesan antes de realizar la filtración al vacío. Una vez filtrada cada muestra, los filtros fueron tomados cuidadosamente y puestos a secar hasta peso constante en una estufa entre 103-105 ^{o}C durante 3-4 días. Luego, fueron extraídos y pesados nuevamente, de forma tal que los sólidos en suspensión para cada muestra fueron determinados a partir de la siguiente ecuación:

$$SST = \frac{M_{Después} - M_{Antes}}{V} \qquad \text{(Ec. 2.01)}$$

donde: $M_{Después}$ es la masa del filtro después de la filtración y secado; M_{Antes} es la masa del filtro antes de la filtración y *V* es el *v*olumen de la muestra filtrada.

De manera similar se procedió para la determinación de los SST en el interior del reactor biológico.

2.2.2. Demanda química de oxígeno

La determinación de la DQO se realizó mediante un método espectrofotométrico estandarizado por la firma Hach, donde se utilizan tubos de una solución oxidante compuesta por dicromato de potasio en medio ácido ($K_2Cr_2O_4$). La medición se realizó en un espectrofotómetro Hach (Odyssey DR/2500). En dependencia de los intervalos de concentración medidos se utilizaron dos tipos de tubos con sustancias reactivas para diferentes intervalos de DQO, el primero, para valores de DQO entre 0-150 mg L^{-1}, el cual debe leerse a una longitud de onda de 420 nm, y el segundo, para valores de DQO entre 0-1500 mg L^{-1}, se lee a 620 nm.

2.2.3. Nitrógeno

Las determinaciones de nitrógeno total, amonio, nitrato y nitrito se realizaron a partir del método espectrofotométrico, para lo que se utilizó el espectrofotómetro Hach (Odyssey DR/2500). El nitrógeno total se determinó empleando el método estandarizado 10072 10-150 mgN L^{-1}, donde tiene lugar la formación de un complejo de color amarillo con un máximo de absorbancia cerca de 420 nm.

Para la determinación del amonio, se empleó el método estandarizado 10023 0.02-2.50 mgN-NH_4^+ L^{-1}, mediante el cual se obtiene una disolución de color verde que se lee a 655 nm. Mientras que para la medición del nitrato se empleó el método estandarizado 10020 0.2-30 mgN-NO_3^- L^{-1}, formándose un complejo muy coloreado (directamente relacionado con el

grupo funcional nitro), cuantificable por su espectro de absorción visible, donde los resultados del ensayo se miden a 345 nm.

Finalmente, el nitrito se determinó mediante el método estandarizado 8507 0-0.350 mgN-NO_2^- L^{-1}, en el que se forma un complejo de color rosa directamente proporcional a la cantidad de nitrito presente, y cuya lectura se realiza a 507 nm.

2.3. Estudios de respirometría

2.3.1. Respirómetro

En este estudio se empleó un respirómetro discontinuo (batch), donde el aporte de oxígeno depende de dos valores de consigna, un máximo y un mínimo de concentración de oxígeno dentro del recipiente donde se lleva a cabo la respirometría (Fig. 2.02). Se inyecta aire hasta alcanzar el valor máximo de concentración de oxígeno establecido. Una vez alcanzado este valor se deja de inyectar oxígeno y se espera a que los microorganismos lo consuman, hasta llegar, esta vez, a la consigna mínima y se vuelve a airear. Se mide el tiempo que emplean los microorganismos en consumir el oxígeno, con lo que se obtiene la velocidad instantánea de consumo de oxígeno. El respirómetro está formado por un recipiente de cristal de 2 L, con un agitador magnético para lograr la homogenización de la mezcla de lodo activado. Durante los experimentos la temperatura del sistema se mantuvo constante a 25 ºC por medio del empleo de un baño termostático.

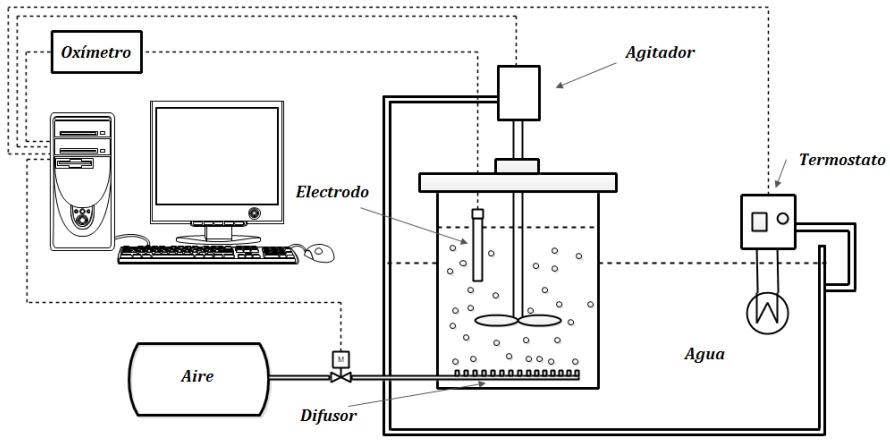


Fig. 2.02. Esquema general del respirómetro.

El oxígeno disuelto se midió en el reactor por medio de un oxímetro (YSI-51) conectado a una computadora que disponía como interfase una tarjeta de adquisición de datos (IOTECK). Los datos de la concentración de oxígeno se almacenaron a intervalos de 1 segundo utilizando un programa desarrollado sobre el sistema informático DASYLAB v9.0.

2.3.2. Parámetros estequiométricos

2.3.2.1. Coeficiente de rendimiento heterótrofo

El coeficiente de rendimiento heterótrofo constituye un parámetro estequiométrico que define la cantidad de biomasa heterótrofa que se produce a partir de la cantidad de sustrato fácilmente biodegradable consumido. A partir de la realización de pruebas de respirometría y mediante la adición de una cantidad de sustrato fácilmente biodegradable se puede determinar el coeficiente de rendimiento heterótrofo. Para ello se mide la cantidad de oxígeno que se consume para la degradación biológica de una cantidad conocida de sustrato fácilmente biodegradable y se parte de la premisa de que una parte del sustrato añadido se utiliza directamente para la producción de biomasa, mientras que la otra parte se emplea para la producción de la energía a utilizar en los procesos de transporte y el mantenimiento de la célula. Esta energía se produce a partir de la respiración (Fig. 2.03).

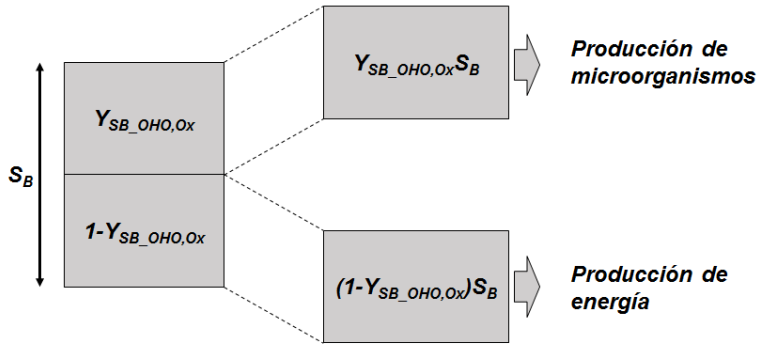


Fig. 2.03. Relación entre el coeficiente de rendimiento heterótrofo y el consumo de sustrato fácilmente biodegradable.

Para la estimación de $Y_{SB_OHO,Ox}$ se llevaron a cabo varias pruebas respirométricas donde, a partir de la condición endógena del lodo activado, se adicionó una cantidad conocida de sustrato soluble fácilmente biodegradable (CH_3COONa) y se registró el aumento del consumo de oxígeno hasta volver alcanzar los niveles iniciales de respiración endógena, lo que representa el final de la degradación del sustrato alimentado. En cada prueba respirométrica se agregaron 15 mg de alliotiurea (ATU) antes de añadir el sustrato, para inhibir la actividad de las bacterias nitrificantes. El oxígeno consumido para la degradación del sustrato añadido puede determinarse como el área debajo de la curva que está delimitada por una recta que parte de la línea base de la respiración endógena antes del pulso respirométrico hasta la línea base correspondiente a la respiración endógena después de la degradación del sustrato añadido (Fig. 2.04).

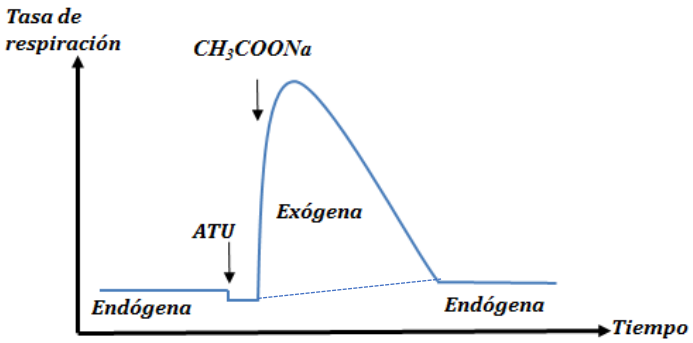


Fig. 2.04. Protocolo de respirometría para la determinación del coeficiente de rendimiento heterótrofo.

Por tanto, si se grafica el oxígeno consumido para cada cantidad de sustrato añadido se obtiene una recta cuya pendiente se corresponde a (1-$Y_{SB_OHO,\,Ox}$) según la ecuación 2.02.

$$Oxígeno\ consumido = \left(1 - Y_{SB_OHO,Ox}\right)S_B \qquad \text{(Ec. 2.02)}$$

2.3.3. Fraccionamiento de la DQO y del nitrógeno

Para la modelación y simulación del funcionamiento de un sistema de tratamiento de aguas residuales mediante el empleo de lodos activados se requiere del fraccionamiento de la DQO y del N presentes en el residual de entrada. En el caso de la DQO, esta se divide en las siguientes fracciones [166]:

1. Sustrato fácilmente biodegradable (S_B): está formado fundamentalmente por compuestos de bajo peso molecular, tales como ácidos grasos volátiles, alcoholes, etc. La principal característica de estos compuestos es que se degradan rápidamente provocando una rápida respuesta de respiración.
2. Sustrato lentamente biodegradable (XC_B): está formado por compuestos solubles, coloidales y particulados de alto peso molecular, los cuales deben ser transformados en moléculas más simples mediante la hidrólisis para poder ser degradados finalmente por la biomasa.
3. Sustrato soluble inerte (S_U): está formado por compuestos que no pueden ser degradados por la biomasa.
4. Materia inerte particulada (X_U): está formada por compuestos particulados que no pueden ser degradados por la biomasa.

Los sustratos fácilmente y lentamente biodegradables se determinaron a partir de una serie de pruebas respirométricas. Con el propósito de inhibir la actividad de los microorganismos nitrificantes se le adicionó al sistema 15 mg de ATU en cada experimento. Cuando se adiciona

un determinado volumen de residual en el respirómetro se observan dos etapas fundamentales (Fig. 2.05): una primera etapa donde ocurre una rápida degradación y por tanto una rápida respuesta respirométrica (degradación del sustrato fácilmente biodegradable), y una segunda etapa, donde ya todo el sustrato fácilmente biodegradable se ha consumido, y solo se observa una respuesta respirométrica de menor magnitud, pues se está produciendo la degradación del sustrato lentamente biodegradable, donde los compuestos de alto peso molecular se transforman en moléculas más simples mediante la hidrólisis y se degradan finalmente por la biomasa.

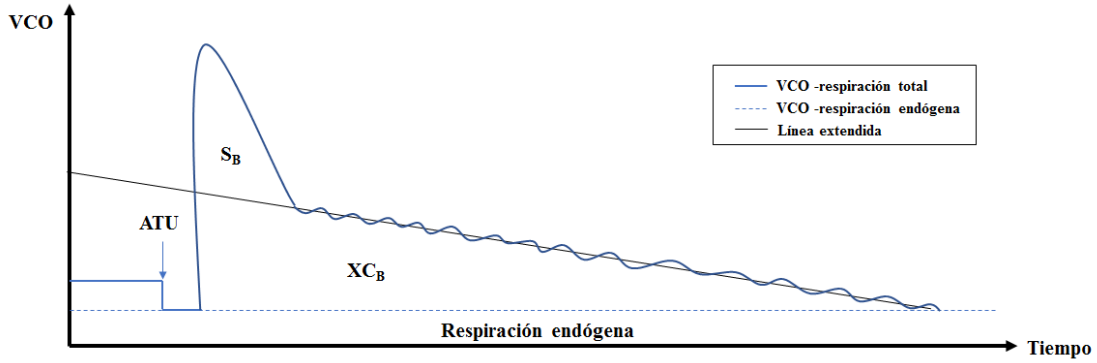


Fig. 2.05. Determinación del consumo de oxígeno durante la degradación de S_B y XC_B a partir del método gráfico propuesto por Vanrolleghem *et al.* [167].

El sustrato fácilmente biodegradable se puede calcular a partir de la ecuación 2.03 asumiendo un valor de $Y_{SB_OHO,Ox}$=0.67 $gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$.

$$S_B = \frac{V_r+V_l}{V_r(1-Y_{SB_OHO,Ox})}\Delta O_{2_SB} \qquad \text{(Ec. 2.03)}$$

Mientras que el sustrato lentamente biodegradable se puede calcular de manera análoga a partir de la ecuación 2.04.

$$XC_B = \frac{V_r+V_l}{V_r(1-Y_{SB_OHO,Ox})}\Delta O_{2_XCB} \qquad \text{(Ec. 2.04)}$$

donde: V_r es el volumen de agua residual (L), V_l es el volumen de lodo (L), ΔO_{2_XCB} y ΔO_{2_SB} constituyen el consumo de oxígeno correspondiente a la degradación de XC_B y S_B respectivamente.

El consumo de oxígeno para la degradación del S_B se corresponde con el área delimitada entre la curva de VCO de la respiración total y la línea extendida, mientras que el consumo de oxígeno correspondiente a la degradación de XC_B es igual al área delimitada entre la línea extendida y la línea discontinua que representa la respiración endógena.

El sustrato inerte en estos tipos de sistemas puede estimarse como el 90 % de la DQO del permeado, mientras que la materia inerte particulada se puede determinar mediante la

combinación de métodos analíticos y respirométricos a partir de un balance de materia [158]; donde:

$$X_U = DQO_{tot,ent} - (S_B + S_U + XC_B) \quad \text{(Ec. 2.05)}$$

Sin embargo, en sistemas donde se observa el fenómeno de almacenamiento de sustrato, la metodología anterior no es aplicable, debido a que la misma no tiene en cuenta dicho proceso.

Ver versión en inglés de parte de este epígrafe en el anexo 16 (**Stoichiometry and kinetics of hospital wastewater treatment in a submerged membrane bioreactor**).

2.4. Estudio de la influencia de los principales parámetros del sistema en el proceso de colmatación de la membrana.

Unas de las formas más económicas y rápidas de validar las tendencias de las principales variables de un modelo es precisamente el estudio de sensibilidad paramétrica. Por esta razón, en aras de validar una vez más el nuevo modelo desarrollado, se evaluó la influencia de los principales parámetros del proceso en la evolución de la PTM. Para ello, se realizó un análisis numérico utilizando el modelo integrado. Seis estrategias se diseñaron para analizar el efecto de cada variable en la evolución de la colmatación de la membrana: (A) influencia de los SST, (B) influencia de las SPE enlazadas, (C) influencia de la SPE solubles, (D) influencia de la intensidad de aireación, (E) influencia del caudal de filtración y (F) influencia de la adherencia del lodo. Las cuatro primeras estrategias se corresponden con las variables de enlace entre el modelo biológico y el modelo de colmatación de la membrana, las cuales son variables propiamente del sistema biológico, mientras que D y E son parámetros de operación del sistema, los cuales están directamente relacionados con la hidrodinámica del mismo, mientras que F está relacionado específicamente con el lodo y su composición.

Los diferentes experimentos se realizaron empleando los datos experimentales reportados por Zarragoitia-González [39], en particular los valores de los parámetros antes mencionados correspondientes al experimento B, los cuales fueron variados en un ±50 % de su valor original. La sensibilidad de cada parámetro se evaluó mediante el empleo de la ecuación:

$$S(t) = \left| \frac{Modelo(\theta \pm \Delta\theta) - Modelo(\theta)}{Modelo(\theta)} \right| x100\ \% \quad \text{(Ec. 2.06)}$$

donde: $S(t)$ es la sensibilidad del modelo (en este caso, representado por la PTM) ante la variación del parámetro θ.

CAPÍTULO III. MODELACIÓN MATEMÁTICA

Como ya se mencionó anteriormente en el Capítulo I, el primer modelo integrado empleado para la simulación del funcionamiento de un BMS fue desarrollado por Zarragoitia-González [39], donde por primera vez se enlaza el modelo biológico con el modelo de colmatación de la membrana, teniendo en cuenta de esta manera la influencia de las propiedades del sistema biológico sobre el proceso de colmatación de la membrana, en este caso las concentraciones de SST y de SPE solubles, así como también la viscosidad del lodo. Sin embargo, con dicho modelo se alcanzó hasta un 30 % de error relativo medio en la estimación de las variables biológicas, y hasta un 13.7 % en la estimación de la PTM, que constituye el principal parámetro de control de estos sistemas. Por esta razón, en este capítulo se pretende desarrollar un modelo integrado más completo que permita reducir estos errores logrando una descripción más fenomenológica de los procesos que tienen lugar en el mismo. A continuación, se describen los modelos biológicos y de colmatación de la membrana desarrollados, así como el enlace entre ellos, y la calibración y validación de los mismos.

3.1. Modelación del sistema biológico

El modelo biológico desarrollado por Zarragoitia-González [39], solo tuvo en cuenta la degradación de la materia carbonada en condiciones aerobias, presentando problemas de continuidad, producto de la omisión de algunos procesos en su desarrollo, tales como: la degradación de la materia carbonada en condiciones anóxicas, la degradación de la materia nitrogenada y el almacenamiento de sustrato, así como también la producción de SPE enlazadas y solubles teniendo en cuenta la relación de la cinética de formación y degradación de estas sustancias en los procesos antes mencionados. En el transcurso de este capítulo se desarrollará un nuevo modelo teniendo en cuenta algunas mejoras en los procesos ya descritos.

3.1.1. El crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato y la producción de sustancias poliméricas extracelulares solubles y enlazadas

En este trabajo se empleó el modelo ASM3 teniendo en cuenta las modificaciones propuestas por Fan *et al.* [45] y Janus y Ulanicki [94], así como también la inclusión de nuevas modificaciones en algunos coeficientes estequiométricos y expresiones de velocidad. El nuevo modelo desarrollado, por tanto, constituye una fusión de los modelos propuestos por Fan *et al.* [45] y Janus y Ulanicki [94]. Es importante destacar, que a diferencia de lo realizado por Janus y Ulanicki [94] no se tuvo en cuenta la producción de SPE enlazadas y solubles asociadas al almacenamiento interno de sustrato, únicamente asociadas al crecimiento y a la lisis celular. En el caso, de la expresión de velocidad correspondiente al proceso de hidrólisis de las SPE

enlazadas se tomó una expresión similar a la del proceso de hidrólisis del sustrato lentamente biodegradable. La figura 3.01 muestra una descripción esquemática de dicho modelo:

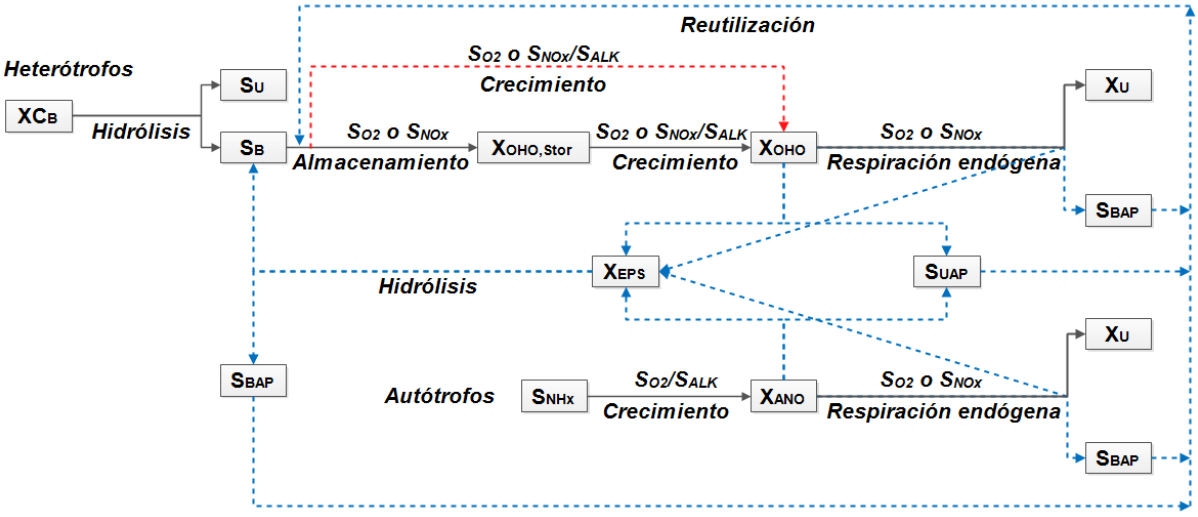


Fig. 3.01. Descripción esquemática del nuevo modelo biológico desarrollado en este trabajo (las líneas discontinuas en rojo y azul representan lo nuevo con respecto al modelo ASM3).

3.1.2. Desarrollo de la matriz de Petersen

La tabla 3.01 corresponde a la matriz de Petersen [6] para el nuevo modelo desarrollado. La continuidad de la DQO, N, y la carga en cada proceso se verifica a partir de la siguiente expresión [168]:

$$\sum_{j=1}^{j=24} \sum_{k=1}^{k=15} v_{j,k} i_{l,k} = 0 \qquad l \in \{1,2,3\} \qquad \text{(Ec. 3.01)}$$

donde: $\boldsymbol{v}$ es el coeficiente estequiométrico, i es el factor de conversión de DQO, N y carga. Los subíndices j y l hacen referencia a las filas de las matrices de Petersen y de composición respectivamente, mientras el subíndice k hace referencia a las columnas de las matrices de Petersen y de composición.

La tabla 3.02 muestra las expresiones de velocidad correspondiente a cada proceso descrito en la matriz de Petersen.

En los anexos 6 y 7 se muestran los valores correspondientes a los parámetros estequiométricos y cinéticos del modelo reportados en la literatura respectivamente.

Tabla 3.01. Matriz de Petersen del modelo propuesto en este trabajo

No.	Procesos	S_{O2}	XC_B	S_B	S_{UAP}	S_{BAP}	S_U	S_{NHx}	S_{NOx}	S_{N2}	S_{ALK}	X_U	X_{EPS}	X_{OHO}	$X_{OHO,Stor}$	X_{ANO}	ρ_j
1	*Hidrólisis*		*-1*	$1-f_{SU_XCB,hyd}$			$f_{SU_XCB,hyd}$	Y_1			Z_1						ρ_1
2.1	*Almacenamiento aerobio de* S_B	$X_{2,1}$		*-1*				$Y_{2,1}$			$Z_{2,1}$				$Y_{SB_Stor,Ox}$		$\rho_{2,1}$
2.2	*Almacenamiento aerobio de* S_{UAP}	$X_{2,2}$			*-1*			$Y_{2,2}$			$Z_{2,2}$				$Y_{SUAP_Stor,Ox}$		$\rho_{2,2}$
2.3	*Almacenamiento aerobio de* S_{BAP}	$X_{2,3}$				*-1*		$Y_{2,3}$			$Z_{2,3}$				$Y_{SBAP_Stor,Ox}$		$\rho_{2,3}$
3.1	*Almacenamiento anóxico de* S_B			*-1*				$Y_{3,1}$	$-(1-Y_{SB_Stor,Ax})/i_{NO3_N2}$	$(1-Y_{SB_Stor,Ax})/i_{NO3_N2}$	$Z_{3,1}$				$Y_{SB_Stor,Ax}$		$\rho_{3,1}$
3.2	*Almacenamiento anóxico de* S_{UAP}				*-1*			$Y_{3,2}$	$-(1-Y_{SUAP_Stor,Ax})/i_{NO3_N2}$	$(1-Y_{SUAP_Stor,Ax})/i_{NO3_N2}$	$Z_{3,2}$				$Y_{SUAP_Stor,Ax}$		$\rho_{3,2}$
3.3	*Almacenamiento anóxico de* S_{BAP}					*-1*		$Y_{3,3}$	$-(1-Y_{SBAP_Stor,Ax})/i_{NO3_N2}$	$(1-Y_{SBAP_Stor,Ax})/i_{NO3_N2}$	$Z_{3,3}$				$Y_{SBAP_Stor,Ax}$		$\rho_{3,3}$
4.1	*Crecimiento aerobio de* X_{OHO} *a partir de* S_B	$X_{4,1}$		$-1/Y_{SB_OHO,Ox}$	$\gamma_{SB_SUAP,Ox}/Y_{SB_OHO,Ox}$			$Y_{4,1}$			$Z_{4,1}$		$\gamma_{OHO_XEPS_G,Ox}$	$1-\gamma_{OHO_XEPS_G,Ox}$			$\rho_{4,1}$
4.2	*Crecimiento aerobio de* X_{OHO} *a partir de* S_{UAP}	$X_{4,2}$			$-1/Y_{SUAP_OHO,Ox}$			$Y_{4,2}$			$Z_{4,2}$		$\gamma_{OHO_XEPS_G,Ox}$	$1-\gamma_{OHO_XEPS_G,Ox}$			$\rho_{4,2}$
4.3	*Crecimiento aerobio de* X_{OHO} *a partir de* S_{BAP}	$X_{4,3}$				$-1/Y_{SBAP_OHO,Ox}$		$Y_{4,3}$			$Z_{4,3}$		$\gamma_{OHO_XEPS_G,Ox}$	$1-\gamma_{OHO_XEPS_G,Ox}$			$\rho_{4,3}$
4.4	*Crecimiento aerobio de* X_{OHO} *a partir de* $X_{OHO,Stor}$	$X_{4,4}$			$\gamma_{Stor_SUAP,Ox}/Y_{Stor_OHO,Ox}$			$Y_{4,4}$			$Z_{4,4}$		$\gamma_{OHO_XEPS_G,Ox}$	$1-\gamma_{OHO_XEPS_G,Ox}$	$-1/Y_{Stor_OHO,Ox}$		$\rho_{4,4}$
5.1	*Crecimiento anóxico de* X_{OHO} *a partir de* S_B			$-1/Y_{SB_OHO,Ax}$	$\gamma_{SB_SUAP,Ax}/Y_{SB_OHO,Ax}$			$Y_{5,1}$	$-(1-Y_{SB_OHO,Ax}-\gamma_{SB_SUAP,Ax})/(Y_{SB_OHO,Ax}*i_{NO3_N2})$		$Z_{5,1}$		$\gamma_{OHO_XEPS_G,Ax}$	$1-\gamma_{OHO_XEPS_G,Ax}$			$\rho_{5,1}$
5.2	*Crecimiento anóxico de* X_{OHO} *a partir de* S_{UAP}				$-1/Y_{SUAP_OHO,Ax}$			$Y_{5,2}$	$-(1-Y_{SUAP_OHO,Ax})/(Y_{SUAP_OHO,Ax}*i_{NO3_N2})$		$Z_{5,2}$		$\gamma_{OHO_XEPS_G,Ax}$	$1-\gamma_{OHO_XEPS_G,Ax}$			$\rho_{5,2}$
5.3	*Crecimiento anóxico de* X_{OHO} *a partir de* S_{BAP}					$-1/Y_{SBAP_OHO,Ax}$		$Y_{5,3}$	$-(1-Y_{SBAP_OHO,Ax})/(Y_{SBAP_OHO,Ax}*i_{NO3_N2})$		$Z_{5,3}$		$\gamma_{OHO_XEPS_G,Ax}$	$1-\gamma_{OHO_XEPS_G,Ax}$			$\rho_{5,3}$

Tabla 3.01. Matriz de Petersen del modelo propuesto en este trabajo (Continuación)

No.	Procesos	S_{O2}	XC_B	S_B	S_{UAP}	S_{BAP}	S_U	S_{NHx}	S_{NOx}	S_{N2}	S_{ALK}	X_U	X_{EPS}	X_{OHO}	$X_{OHO,Stor}$	X_{ANO}	ρ_j
5.4	*Crecimiento anóxico de X_{OHO} a partir de $X_{OHO,Stor}$*				$\gamma_{Stor_SUAP,Ax}/Y_{Stor_OHO,Ax}$			$Y_{5,4}$	$-(1-Y_{Stor_OHO,Ax}-\gamma_{Stor_SUAP,Ax})/(Y_{Stor_OHO,Ax}*i_{NO3_N2})$		$Z_{5,4}$		$\gamma_{OHO_XEPS_G,Ax}$	$1-\gamma_{OHO_XEPS_G,Ax}$	$-1/Y_{Stor_OHO,Ax}$		$\rho_{5,4}$
6	*Crecimiento de X_{ANO} (Nitrificación)*	X_6			$\gamma_{SNHx_SUAP,Ox}/Y_{ANO}$			Y_6	$1/Y_{ANO}$		Z_6		$\gamma_{ANO_XEPS_G,Ox}$			$1-\gamma_{ANO_XEPS_G,Ox}$	ρ_6
7	*Hidrólisis de X_{EPS}*			$f_{SB_XEPS,hyd}$		$1-f_{SB_XEPS,hyd}$		Y_7			Z_7		-1				ρ_7
8	*Respiración aerobia de $X_{OHO,Stor}$*	X_8													-1		ρ_8
9	*Respiración anóxica de $X_{OHO,Stor}$*								$-1/i_{NO3_N2}$		Z_9				-1		ρ_9
10	*Respiración endógena aerobia de X_{OHO}*	X_{10}				$\gamma_{OHO_SBAP,Ox}$		Y_{10}			Z_{10}	$f_{XU_Bio,lys}$	$\gamma_{OHO_XEPS_D,Ox}$	-1			ρ_{10}
11	*Respiración endógena anóxica de X_{OHO}*					$\gamma_{OHO_SBAP,Ax}$		Y_{11}	$-(1-f_{XU_Bio,lys}-\gamma_{OHO_SBAP,Ax}-\gamma_{OHO_XEPS_D,Ax})/i_{NO3_N2}$		Z_{11}	$f_{XU_Bio,lys}$	$\gamma_{OHO_XEPS_D,Ax}$	-1			ρ_{11}
12	*Respiración endógena aerobia de X_{ANO}*	X_{12}				$\gamma_{ANO_SBAP,Ox}$		Y_{12}			Z_{12}	$f_{XU_Bio,lys}$	$\gamma_{ANO_XEPS_D,Ox}$			-1	ρ_{12}
13	*Respiración endógena anóxica de X_{ANO}*					$\gamma_{ANO_SBAP,Ax}$		Y_{13}	$-(1-f_{XU_Bio,lys}-\gamma_{ANO_SBAP,Ax}-\gamma_{ANO_XEPS_D,Ax})/i_{NO3_N2}$		Z_{13}	$f_{XU_Bio,lys}$	$\gamma_{ANO_XEPS_D,Ax}$			-1	ρ_{13}
14	*Aireación*	-1															ρ_{14}
								COMPOSICIÓN									
1	**DQO**	-1	1	1	1	1	1		i_{COD_NO3}	i_{COD_N2}		1	1	1	1	1	
2	**N**		i_{N_XCB}	i_{N_SB}	i_{N_SUAP}	i_{N_SBAP}	i_{N_SU}	1	1	1		i_{N_XU}	i_{N_XEPS}	i_{N_XBio}		i_{N_XBio}	
3	**Carga**							i_{Charge_SNHx}	i_{Charge_SNOx}		-1						

En la matriz, los coeficientes estequiométricos X_i,Y_i,Z_i se obtienen a partir de un balance de DQO, N y de cargas respectivamente. El modelo biológico simplificado 1 (MBS1) empleado para la simulación del BMS a escala de laboratorio incluye los procesos [1, 4.1-4.3, 7, 10, 14]. El modelo biológico simplificado 2 (MBS2) empleado para la simulación del proceso de respirometría correspondiente a la degradación del acetato de sodio incluye los procesos [2.1, 4.1, 4.4, 8, 10, 14]. El modelo biológico simplificado 3 (MBS3) empleado para la simulación del proceso de respirometría correspondiente a la degradación del agua residual hospitalaria incluye los procesos [1, 2.1, 4.1, 4.4, 8, 10, 14].

Tabla 3.02. Expresiones de velocidad de los procesos modelados. Los subíndices de ρ_i se corresponden con los procesos descritos en la matriz de Petersen (Tabla 3.01).

Símbolo	Expresión de velocidad
ρ_1	$q_{XCB_SB,hyd} M_{XCB,OHO} X_{OHO}$
$\rho_{2,1}$	$f_{STO} q_{SB_Stor} M_{SO2,OHO} M_{SB,OHO} X_{OHO}$
$\rho_{2,2}$	$f_{STO} q_{SUAP_Stor} M_{SO2,OHO} M_{SUAP,OHO} X_{OHO}$
$\rho_{2,3}$	$f_{STO} q_{SBAP_Stor} M_{SO2,OHO} M_{SBAP,OHO} X_{OHO}$
$\rho_{3,1}$	$f_{STO} q_{SB_Stor} n_{\mu OHO,Ax} M'_{SO2,OHO} M_{SB,OHO} M_{SNOx,OHO} X_{OHO}$
$\rho_{3,2}$	$f_{STO} q_{SUAP_Stor} n_{\mu OHO,Ax} M'_{SO2,OHO} M_{SNOx,OHO} M_{SUAP,OHO} X_{OHO}$
$\rho_{3,3}$	$f_{STO} q_{SBAP_Stor} n_{\mu OHO,Ax} M'_{SO2,OHO} M_{SNOx,OHO} M_{SBAP,OHO} X_{OHO}$
$\rho_{4,1}$	$(1-f_{STO}) \mu_{OHO,Max} M_{SO2,OHO} M_{SNHx,OHO} M_{SB,OHO} M_{SALK} X_{OHO}$
$\rho_{4,2}$	$(1-f_{STO}) \mu_{OHO,Max} M_{SO2,OHO} M_{SNHx,OHO} M_{SUAP,OHO} M_{SALK} X_{OHO}$
$\rho_{4,3}$	$(1-f_{STO}) \mu_{OHO,Max} M_{SO2,OHO} M_{SNHx,OHO} M_{SBAP,OHO} M_{SALK} X_{OHO}$
$\rho_{4,4}$	$\mu_{OHO,Max} M_{SO2,OHO} M_{SNHx,OHO} M_{Stor,OHO} M'_{SB,OHO} M'_{SUAP,OHO} M'_{SBAP,OHO} M_{SALK} X_{OHO}$
$\rho_{5,1}$	$(1-f_{STO}) \mu_{OHO,Max} n_{\mu OHO,Ax} M'_{SO2,OHO} M_{SNOx,OHO} M_{SNHx,OHO} M_{SB,OHO} M_{SALK} X_{OHO}$
$\rho_{5,2}$	$(1-f_{STO}) \mu_{OHO,Max} n_{\mu OHO,Ax} M'_{SO2,OHO} M_{SNOx,OHO} M_{SNHx,OHO} M_{SUAP,OHO} M_{SALK} X_{OHO}$
$\rho_{5,3}$	$(1-f_{STO}) \mu_{OHO,Max} n_{\mu OHO,Ax} M'_{SO2,OHO} M_{SNOx,OHO} M_{SNHx,OHO} M_{SBAP,OHO} M_{SALK} X_{OHO}$
$\rho_{5,4}$	$\mu_{OHO,Max} n_{\mu OHO,Ax} M'_{SO2,OHO} M_{SNOx,OHO} M_{SNHx,OHO} M_{Stor,OHO} M'_{SB,OHO} M'_{SUAP,OHO} M'_{SBAP,OHO} M_{SALK} X_{OHO}$
ρ_6	$\mu_{ANO,Max} M_{SO2,ANO} M_{SNHx,ANO} M_{SALK} X_{ANO}$
ρ_7	$q_{XEPS_SBAP,hyd} M_{XEPS,OHO} X_{OHO}$
ρ_8	$m_{Stor,Ox} M_{SO2,OHO} X_{OHO,Stor}$
ρ_9	$m_{Stor,Ax} M'_{SO2,OHO} M_{SNOx,OHO} X_{OHO,Stor}$
ρ_{10}	$m_{OHO,Ox} M_{SO2,OHO} X_{OHO}$
ρ_{11}	$m_{OHO,Ax} M'_{SO2,OHO} M_{SNOx,OHO} X_{OHO}$
ρ_{12}	$m_{ANO,Ox} M_{SO2,ANO} X_{ANO}$
ρ_{13}	$m_{ANO,Ax} M'_{SO2,ANO} M_{SNOx,OHO} X_{ANO}$
ρ_{14}	$k_L a(S_{O2sat}-S_{O2})$

$M_{SO2,OHO} = \frac{S_{O2}}{K_{O2,OHO}+S_{O2}}$; $M'_{SO2,OHO} = \frac{K_{O2}}{K_{O2,OHO}+S_{O2}}$; $M_{SO2,ANO} = \frac{S_{O2}}{K_{O2,ANO}+S_{O2}}$; $M'_{SO2,ANO} = \frac{K_{O2}}{K_{O2,ANO}+S_{O2}}$; $M'_{SB,OHO} = \frac{K_{SB,OHO}}{K_{SB,OHO}+S_B}$; $M_{SB,OHO} = \frac{S_B}{K_{SB,OHO}+S_B}$; $M_{SNOx,OHO} = \frac{S_{NOx}}{K_{NOx,OHO}+S_{NOx}}$; $M_{SNHx,OHO} = \frac{S_{NHx}}{K_{NHx,OHO}+S_{NHx}}$; $M_{SNHx,ANO} = \frac{S_{NHx}}{K_{NHx,ANO}+S_{NHx}}$; $M_{SUAP,OHO} = \frac{S_{UAP}}{K_{SUAP,OHO}+S_{UAP}}$; $M'_{SUAP,OHO} = \frac{K_{SUAP,OHO}}{K_{SUAP,OHO}+S_{UAP}}$; $M_{SBAP,OHO} = \frac{S_{BAP}}{K_{SBAP,OHO}+S_{BAP}}$; $M'_{SBAP,OHO} = \frac{K_{SBAP,OHO}}{K_{SBAP,OHO}+S_{BAP}}$; $M_{SALK} = \frac{S_{ALK}}{K_{ALK}+S_{ALK}}$; $M_{XCB,OHO} = \frac{(XC_B/X_{OHO})}{K_{XCB,hyd}+(XC_B/X_{OHO})}$; $M_{Stor,OHO} = \frac{(X_{OHO,Stor}/X_{OHO})}{K_{Stor,OHO}+(X_{OHO,Stor}/X_{OHO})}$; $M_{XEPS,OHO} = \frac{(X_{EPS}/X_{OHO})}{K_{XEPS,hyd}+X_{EPS}/X_{OHO}}$

El sistema de ecuaciones diferenciales que describen el sistema biológico se construye a partir de la matriz de Petersen estableciendo los balances correspondientes:

$$\frac{dC_k}{dt} = \frac{Q_{en}C_{k,en}-(Q_{sal}+Q_{pur})C_{k,sal}}{V} + \sum_{k=1}^{n} v_{j,k}\rho_j \qquad \text{(Ec. 3.02)}$$

donde: C_k es la concentración del componente k de la matriz de Petersen; Q es el caudal; V es el volumen del reactor; los sufijos "en" y "sal" se refieren a la entrada y salida respectivamente; $v_{j,k}$ es el coeficiente estequiométrico que relaciona el proceso j con el componente k de la matriz de Petersen (Tabla 3.01) y ρ_j la ley de velocidad por la cual se rige cada proceso j de la matriz de Petersen. El primer término de la expresión anterior corresponde a los procesos de acumulación en el reactor, mientras que el segundo término corresponde a la tasa de conversión de la materia. En este trabajo, el sistema biológico está descrito por 15 ecuaciones diferenciales, mientras que Zarragoitia-González [39], empleó solamente 8 ecuaciones diferenciales para la descripción del funcionamiento del BMS a escala de laboratorio.

Como se explicó anteriormente, para la construcción del modelo biológico se partió del modelo propuesto por Fan *et al.* [45], el cual presenta algunas deficiencias de continuidad, debido a la omisión del componente S_{N2} en el modelo y a errores en algunos de los coeficientes estequiométricos. Estas deficiencias fueron corregidas en el transcurso del presente trabajo y se incorporó la formación e hidrólisis de X_{EPS} dando lugar a la formación de S_B y S_{BAP}. En la tabla 3.03 se muestran los principales errores de continuidad que presenta el modelo de Fan *et al.* [45] y la corrección propuesta en este trabajo.

Tabla 3.03. Propuesta de modificación de algunos coeficientes estequiométricos correspondientes al modelo propuesto por Fan *et al.* [45].

No.	Proceso	Coeficiente estequiométrico	*Fan et al. [45]*	Propuesta
1	Crecimiento aerobio a partir de S_B	Formación de S_{UAP}	$\gamma_{SB_SUAP,Ox}$	$\gamma_{SB_SUAP,Ox}/Y_{SB_OHO,Ox}$
2	Crecimiento aerobio a partir de $X_{OHO,Stor}$	Formación de S_{UAP}	$\gamma_{Stor_SUAP,Ox}$	$\gamma_{Stor_SUAP,Ox}/Y_{Stor_OHO,Ox}$
3	Crecimiento anóxico a partir de S_B	Formación de S_{UAP}	$\gamma_{SB_SUAP,Ax}$	$\gamma_{SB_SUAP,Ax}/Y_{SB_OHO,Ax}$
4	Crecimiento anóxico a partir de $X_{OHO,Stor}$	Formación de S_{UAP}	$\gamma_{Stor_SUAP,Ax}$	$\gamma_{Stor_SUAP,Ax}/Y_{Stor_OHO,Ax}$
5	Crecimiento aerobio de X_{ANO} (Nitrificación)	Formación de S_{UAP}	$\gamma_{SNHx_SUAP,Ox}$	$\gamma_{SNHx_SUAP,Ox}/Y_{ANO}$

3.2. Modelación del proceso de colmatación de la membrana

En la actualidad son pocos los modelos que describen el proceso de colmatación de la membrana y que incluyen la influencia de las SPE enlazadas al flóculo y de los PMS disueltos en el licor al mismo tiempo. Son muchos los autores que han confundido en sus modelos la

interpretación de estos dos tipos de sustancias, cuya cinética de formación se explicó previamente de manera detallada.

En el campo de la modelación del proceso de colmatación de la membrana para sistemas de BMS que funcionan a caudal constante y PTM variable los modelos desarrollados por Li y Wang [33] y Wu *et al.* [35] han sido los más utilizados para la predicción de la PTM en el tiempo, debido fundamentalmente a la coherencia que presentan en la descripción de los diferentes fenómenos relacionados con el proceso de colmatación de la membrana. El modelo de Li y Wang [33] describe de manera comprensible los procesos de deposición de partículas de lodo sobre la superficie, calculando las resistencias a la filtración de la torta fija y dinámicas formadas sobre la superficie de la membrana, así como la resistencia por obstrucción de los poros. Sin embargo, el cálculo de la resistencia total se realiza a través de un cálculo seccional de resistencias en series asumiendo un caudal constante de igual magnitud a través de la misma, lo cual no es cierto. Algunas alternativas de solución a este problema ha sido la sustitución del cálculo seccional de resistencias en series por la determinación directa de la resistencia total. Por otro lado, Wu *et al.* [35] partieron de la base de Li y Wang [33], pero profundizaron más en los aspectos relacionados con el tamaño de partículas, teniendo en cuenta que las partículas de menor tamaño tienen una mayor probabilidad de deposición sobre la superficie de la membrana, incluyendo en su modelo el efecto de los sólidos suspendidos, los coloides y las sustancias solubles en el proceso de colmatación de la membrana. De igual manera se realizaron el cálculo de la resistencia de la torta fija o permanente, pero en este caso teniendo en cuenta el efecto de los sólidos suspendidos y las partículas coloidales en la porosidad y el nivel de compactación de la torta. Por su parte, las sustancias solubles fueron las principales responsables de la obstrucción de los poros, donde para su cálculo tuvieron en cuenta la porosidad de la membrana. Sin dudas, este último modelo resulta mucho más complejo y no tiene en cuenta la naturaleza de las principales sustancias reportadas como las más influyentes en el proceso de colmatación de la membrana: las SPE enlazadas al flóculo y los PMS. En el presente trabajo se propone un modelo de colmatación de la membrana que tiene en cuenta los aspectos antes mencionados.

Hasta la fecha son diversos los estudios sobre los factores más influyentes en el proceso de colmatación de la membrana [21-23, 50, 76, 139, 169]. En muchos de estos trabajos se confunden las SPE enlazadas con los PMS, los cuales son muy diferentes en cuanto a su nivel de complejidad estructural. De acuerdo a la estructura y composición de las SPE enlazadas resulta difícil la predicción de la cantidad de esta sustancia que se libera del flóculo como

resultado del cizallamiento generado por la aireación. Por esta razón resulta más tentativo estudiarlo como parte de los SST, y tener en cuenta su efecto colmatante en la torta de lodo y, por tanto, en la resistencia específica de la torta a la filtración. De igual manera, es importante destacar que mientras mayor sea la concentración de SPE en el sistema, la eficiencia del proceso de limpieza mediante el uso de la aeración se reduce. Por otro lado, la obstrucción de los poros de la membrana se produce, entre otras, por el paso de las sustancias solubles a través de la membrana. Teniendo en cuenta la viscosidad que presentan los productos microbianos solubles (PAU y PAB) se puede esperar que estas sean las sustancias con mayor probabilidad de adhesión a las paredes de los poros de la membrana, e incluso, que una parte de ellas sean absorbidas a su paso a través de la torta de lodo adherida a la superficie de la membrana.

3.2.1. Fenómenos tomados en consideración para la modelación del proceso de colmatación de la membrana

En el presente trabajo, para la modelación del proceso de colmatación de la membrana se partió del modelo propuesto por Wu *et al.* [35], el cual tiene en cuenta el tamaño de las partículas, y la influencia de ellas en algunas propiedades de la torta, como es el caso de su porosidad. Durante la filtración se adhiere cierta cantidad de lodo a la superficie de la membrana, de la cual una parte se elimina por la aireación con burbujas gruesas, mientras que otra parte permanece adherida a la superficie de la membrana, denominada torta fija o permanente, que va creciendo en el tiempo. Como la filtración y la limpieza mecánica de la membrana se realizan a través de ciclos periódicos, la deposición de materia orgánica sobre la superficie de la membrana se realiza en forma de capas. Las propiedades de esta torta fija varían a lo largo de su espesor debido fundamentalmente a los cambios de composición del lodo en el interior del reactor biológico. Entre los aspectos más importantes a tener en cuenta para la modelación de los procesos de filtración a través de la membrana, están la porosidad y el efecto de los componentes más colmatantes producidos en el sistema biológico de acuerdo con lo reportado en la literatura: los sólidos suspendidos totales y las sustancias poliméricas extracelulares enlazadas y solubles [22, 50]. Los sólidos suspendidos totales, que constituyen las partículas que no pasan a través de los poros de la membrana constituyen el principal contribuyente al volumen y cuerpo de la torta. En este caso la porosidad de la torta de lodo estará relacionada con la concentración de las sustancias poliméricas extracelulares, que irán formando parte de esa torta de lodo sobre la superficie de la membrana. Una parte de las SPE, en este caso las enlazadas al flóculo, pasan a formar parte de la torta durante la adhesión del flóculo a la superficie de la membrana, mientras que una pequeña porción de las SPE solubles quedan

retenidas en la torta durante la filtración. Éstas últimas sustancias están directamente asociadas a la obstrucción de los poros, debido al tamaño de sus moléculas y a las propiedades adherentes que presentan. A continuación, se describe de manera detallada el modelo propuesto.

3.2.2. Modelación del proceso de deposición de partículas de lodo

3.2.2.1. Determinación de la masa de la torta

Las ecuaciones diferenciales para la estimación de las velocidades netas de formación de la capa fija de la torta se obtienen mediante el análisis de las fuerzas principales que actúan en el movimiento de las partículas de lodo dentro del licor mezclado. Al modelar la partícula de lodo como esférica, existen dos fuerzas antagónicas que son las que van a regular de manera directa la probabilidad de deposición de la partícula de lodo a la superficie de la membrana, éstas son la fuerza de arrastre debido a la succión y la fuerza de ascensión que se genera por el flujo turbulento.

En la figura 3.02 se muestra un esquema simplificado del proceso de colmatación de la membrana teniendo en cuenta la influencia de las SPE enlazadas y los productos microbianos solubles, así como también las diferentes fuerzas que actúan sobre el flóculo durante los procesos de filtración y aireación con burbujas gruesas.

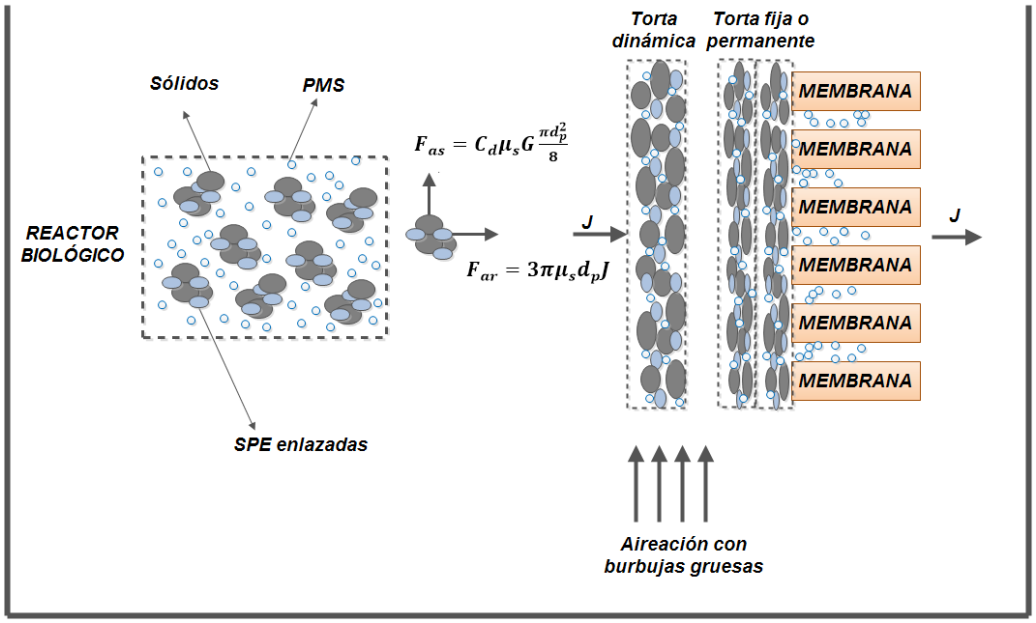


Fig. 3.02. Proceso de colmatación de la membrana (F_{as}: Fuerza de ascensión, F_{ar}: Fuerza de arrastre, C_d: Coeficiente de arrastre, μ_s: Viscosidad del lodo, G: Intensidad de cizallamiento, d_p: Diámetro del flóculo, J: Caudal de filtración).

La velocidad de deposición sobre la membrana de una fracción de masa de partículas de lodo activado f_i de diámetro d_{pi} y concentración C_{ss}, expresada en kg de sólidos suspendidos/m^2s^{-1} puede, expresarse según la ecuación diferencial 3.03:

$$\left(\frac{dM_{sfi}}{dt}\right)_d = \frac{24C_{ss}f_iJ^2}{24J+C_d d_{pi}G} \qquad \text{(Ec. 3.03)}$$

Luego, la velocidad de deposición de todas las partículas se calcula mediante la suma de todas las velocidades de las partículas individuales de diámetro d_{pi}:

$$\left(\frac{dM_{sf}}{dt}\right)_d = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{dM_{sfi}}{dt}\right)_d \qquad \text{(Ec. 3.04)}$$

Por otro lado, para calcular la masa de torta de lodo que se desprende por unidad de área debido al efecto de la aireación se emplea la expresión propuesta por Li y Wang [33], (Ec. 3.05).

$$\left(\frac{dM_{sf}}{dt}\right)_r = -\frac{\beta(1-\alpha)GM_{sf}^2}{\gamma V_f t+M_{sf}} \qquad \text{(Ec. 3.05)}$$

donde: α es el coeficiente de adhesión de las partículas, β es el coeficiente de la velocidad de erosión de las capas de lodo, γ es el coeficiente de compresión de la torta (kg m^{-3} s^{-1}) y V_f es el volumen de filtrado (m^3 m^{-2}).

La combinación de las ecuaciones 3.04 y 3.05 permite calcular la acumulación neta de lodo sobre la superficie de la membrana descrita por la ecuación 3.06 una vez que ambos efectos de deposición y remoción se combinen durante el proceso de filtración-aireación. Esta acumulación neta forma las capas de lodo que permanecerán como torta estable o fija sobre la membrana, las que tendrán el mayor efecto sobre el proceso de colmatación y sobre el aumento de la presión transmembranal. La torta fija o estable podrá eliminarse mediante la limpieza química de la membrana.

$$\frac{dM_{sf}}{dt} = \sum_{i=1}^{n}\frac{24C_{ss}f_iJ^2}{24J+C_d d_{pi}G} - \frac{\beta(1-\alpha)GM_{sf}^2}{\gamma Jt^2+M_{sf}} \qquad \text{(Ec. 3.06)}$$

Durante el proceso de relajación, al no estar presente la fuerza de succión, la compresión de la torta disminuye y el coeficiente de compresión puede reducirse aproximadamente a un décimo de su valor inicial, por lo que debe introducirse un parámetro corrector o índice de reducción del coeficiente de compresión ψ, que para este caso se considerará igual a 0.1. Por tanto, la ecuación diferencial que describe la remoción de la torta mientras el sistema no está filtrando será:

$$\frac{dM_{sf}}{dt} = -\frac{\beta(1-\alpha)GM_{sf}^2}{\psi\gamma J t_f^2 + M_{sf}} \qquad \text{(Ec. 3.07)}$$

Todas estas ecuaciones diferenciales son controladas y activadas durante la simulación por las ecuaciones que describen los procesos periódicos que ocurren en los BMS.

$$J_{(t)} = \begin{cases} 0;\ t_f + m\left(t_f + t_{pf}\right) < t < (m+1)\left(t_f + t_{pf}\right) \\ J;\ m\left(t_f + t_{pf}\right) \le t \le t_f + m\left(t_f + t_{pf}\right) \end{cases} \quad m \in N \qquad \text{(Ec. 3.08)}$$

donde: J es el caudal instantáneo de filtración ($m^3\ m^{-2}\ d^{-1}$); t_f es el tiempo de filtración (s) y t_{pf} es el tiempo de relajación (s).

$$q_{a(t)} = \begin{cases} 0;\ t_{aBG} + m\left(t_{aBG} + t_{paBG}\right) < t < (m+1)\left(t_{aBG} + t_{paBG}\right) \\ q_a;\ m\left(t_{aBG} + t_{paBG}\right) \le t \le t_{aBG} + m\left(t_{aBG} + t_{paBG}\right) \end{cases} m \in N \qquad \text{(Ec. 3.09)}$$

donde: q_a es la intensidad de aireación ($L\ m^{-2}\ s^{-1}$); t_{aBG} es el tiempo de aireación con burbujas gruesas (s) y t_{paBG} es el tiempo de parada de aireación con burbujas gruesas (s).

El aporte más importante de estas ecuaciones es que permiten estimar la deposición del lodo, y esa cuantificación de la masa que se deposita por unidad de área de la membrana permite, a su vez, cuantificar el incremento de las resistencias a la filtración y la estimación del incremento de la presión transmembranal de forma indirecta.

Durante la aireación con burbujas gruesas, el módulo de membrana sumergido ejerce cierta influencia sobre los patrones de flujo y los perfiles de ascensión de las burbujas que se generan a su alrededor e igualmente sobre la turbulencia que se crea en el interior del biorreactor. Como en la mayoría de los casos el aire se inyecta desde una ubicación inferior a la del módulo, es lógica la presencia de regiones sometidas a diferentes valores de intensidad de cizallamiento. Sin embargo, en esta tesis se trabajó con el valor medio de intensidad de cizallamiento en aras de eliminar el engorroso cálculo seccional propuesto por Li y Wang [33]. A continuación, se muestra la expresión mediante la cual se calcula el valor de intensidad de cizallamiento:

$$G = \left(\frac{\rho_s g q_a}{1.05\mu_w e^{0.08C_{ss}}}\right)^{1/2} \qquad \text{(Ec. 3.10)}$$

donde: ρ_s es la densidad del lodo ($kg\ m^{-3}$), μ_w es la viscosidad del agua (Pa s) y g es la aceleración de la gravedad ($m\ s^{-2}$).

3.2.3. Masa soluble adherida a las paredes de los poros de la membrana y en el interior de la torta

3.2.3.1. Masa de las sustancias poliméricas extracelulares solubles adherida a las paredes de los poros

Para la descripción de la adhesión de las SPE solubles al interior de los poros de la membrana se modificó la expresión propuesta por Wu *et al.* [35] teniendo en cuenta, en este caso, el efecto de la masa de SPE adheridas previamente en el interior de los poros en la probabilidad de adhesión de estas sustancias. Para ello se incorporó el término $\frac{M_{EPSsp}}{k_{EPSsp}+M_{EPSsp}}$, similar al modelo de Langmuir.

$$\frac{dM_{EPSsp}}{dt} = JC_s \frac{r_{sm}}{r_{sm}+M_{sf}} \frac{M_{EPSsp}}{k_{EPSsp}+M_{EPSsp}} \quad \text{(Ec. 3.11)}$$

donde: M_{EPSsp} es la cantidad de masa de SPE solubles dentro de los poros de la membrana (kg m^{-2}); C_s es la concentración de las SPE solubles en el interior del reactor biológico (gDQO L^{-1}); r_{sm} es la constante que regula el efecto obstaculizador de la torta de lodo sobre la obstrucción de los poros [170, 171], mientras que k_{EPSsp} es la constante que regula el efecto obstaculizador de la masa de SPE solubles alojadas previamente en el interior de los poros (kg m^{-2}). Al principio de la filtración la masa de la torta M_{sf} es igual a cero, por lo que el término $r_{sm}/(r_{sm}+M_{sf})$ es igual a la unidad.

3.2.3.2. Masa de sustancias poliméricas extracelulares solubles retenida en la torta

El incremento de la masa de la torta fija conducirá a un descenso de la velocidad de colmatación de los poros de la membrana, y, por tanto, a un aumento de la masa soluble retenida por la torta. De manera análoga al cálculo de la masa de SPE solubles adherida a los poros de la membrana, en este caso se tuvo en cuenta el efecto obstaculizador de la masa de SPE adheridas previamente en los poros de la torta de lodo formada en la adhesión de estas sustancias. Esta se calcula como:

$$\frac{dM_{EPSsc}}{dt} = JC_s \frac{M_{sf}}{r_{sm}+M_{sf}} \frac{M_{EPSsc}}{k_{EPSsc}+M_{EPSsc}} - \frac{\beta(1-\alpha)GM_{sf}^2}{\psi\gamma V_f t+M_{sf}} \frac{M_{EPSsc}}{M_{sf}} \quad \text{(Ec. 3.12)}$$

donde: M_{EPSsc} es la cantidad de masa de SPE solubles dentro de la torta de lodo y k_{EPSsc} es la constante que regula el efecto obstaculizador de la masa de SPE solubles previamente adherida a la torta (kg m^{-2}).

El primer término de la ecuación se corresponde con la acumulación de SPE en el interior de la torta de lodo formada sobre la superficie de la membrana, mientras que el segundo término representa la eliminación de SPE enlazadas como resultado de los procesos de aireación con burbujas gruesas. En el presente estudio, para el cálculo de la masa soluble adherida a las paredes de los poros se tomó solamente en cuenta la concentración de los productos microbianos solubles, los cuales constituyen los principales responsables de la colmatación de los poros de la membrana, debido fundamentalmente a sus propiedades adherentes.

Sin embargo, esta ecuación no es compatible con el modelo de formación de capas de lodo, en el cual se va determinando la composición de la última capa de lodo formada y, la masa de SPE solubles retenida en la torta durante el paso del fluido a través de la misma no se distribuye uniformemente en la dirección normal de la torta, lo que significa que la composición de las capas interiores varía con el paso del tiempo, resultando muy complejo estimar la composición real de cada capa de lodo formada. Por tanto, en esta tesis se trabajó solamente con una capa de lodo dinámica, estimando su composición en el tiempo.

3.2.4. Cálculo de las resistencias

Wu *et al.* [35], a diferencia de Li y Wang [33], asumieron el cálculo de la masa de lodo depositada en la superficie de la membrana en forma de capas como resultado de los ciclos de filtración y aireación en la dirección del espesor de la torta. La resistencia total se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$R_{T(t)} = R_m + R_{p(t)} + R_{c(t)} \qquad \text{(Ec. 3.13)}$$

donde: R_m es la resistencia intrínseca de la membrana (m^{-1}), $R_{p(t)}$ es la resistencia de los poros en el tiempo t (m^{-1}) y $R_{c(t)}$ es la resistencia de la torta (m^{-1}). La presión transmembranal se calcula mediante la ley de Darcy:

$$PTM = \mu_s J R_{T(t)} \qquad \text{(Ec. 3.14)}$$

3.2.4.1. Resistencia de la torta

Wu *et al.* [35] emplearon una expresión para la determinación de la cantidad de materia coloidal que se deposita sobre la superficie de la membrana contenida en la torta de lodo formada. En este caso los autores determinan la resistencia específica de la torta fija como función de las partículas coloidales y de la masa de la torta formada sobre la superficie de la membrana. Sin embargo, como las SPE enlazadas influyen de manera significativa, se procedió a la

determinación de la resistencia específica a la filtración de la torta fija a partir de la expresión propuesta por estos autores, la cual es función de la masa coloidal presente en la torta, así como también de la masa de la torta fija, y de su porosidad. En este caso se sustituye la masa coloidal por un parámetro mucho más significativo, la concentración de SPE enlazadas. La resistencia específica de la torta a la filtración se calcula mediante la siguiente expresión que es función de la porosidad de la torta de lodo:

$$R'_{c(t)} = \frac{(1-\varepsilon_{c(t)})^2}{\varepsilon^3_{c(t)}} k_c \qquad \text{(Ec. 3.15)}$$

donde: $R'_{c(t)}$ representa la resistencia específica a la filtración de la torta fija en el tiempo t (m kg^{-1}); $\varepsilon_{c(t)}$ representa la porosidad de la torta en el tiempo t, y k_c es una constante relacionada con las características de la torta (m^{-2}). Las características de la torta se afectan por un número de factores que incluyen el agua residual de entrada, la configuración de la planta, las condiciones de operación y el tamaño de los poros de la membrana, entre otras [35]. La porosidad de la torta se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_{c(t)} = \varepsilon_{c(0)} - \frac{M_{c(t)}}{\rho_c \delta_{c(t)}} \qquad \text{(Ec. 3.16)}$$

donde: $\varepsilon_{c(0)}$ es la porosidad inicial sin la adhesión de partículas coloidales; $M_{c(t)}$ la cantidad de material coloidal atrapado en la torta en tiempo t (kg m^{-2}); $\delta_{c(t)}$ es el espesor de la torta de lodo (m) en el tiempo t y ρ_c es la densidad del material coloidal (kg m^{-3}). Se asume que la cantidad de materia coloidal presente en la torta presenta un volumen despreciable, pues solo sirve para completar los espacios vacíos en la estructura de la torta. Sin embargo, cuando se trata de enlazar el modelo de colmatación con el modelo biológico, esto pierde aplicación práctica. En el interior del reactor las SPE enlazadas son las principales responsables de las asociaciones denominadas flóculos que contienen microorganismos, materia inerte particulada, reserva de alimentos en forma de polihidroxialcanoatos o polihidroxiburatos, entre otros. Lo que sí es un hecho es la influencia de las SPE enlazadas que llegan a la superficie de la membrana y de las SPE solubles que quedan retenidas en la torta, las cuales comienzan a formar parte de la torta de lodo e influyen significativamente en el grado de compactación de la torta y de su porosidad, debido fundamentalmente a las propiedades físico-químicas que ellas presentan. Por tanto, de manera análoga a lo realizado por Wu *et al.* [35], y teniendo en cuenta la influencia de las SPE enlazadas en la resistencia específica a la filtración de la torta, se puede

sustituir la $M_{c(t)}$ por la masa de SPE contenida en la torta formada sobre la superficie de la membrana ($M_{SPEsc(t)}$).

$$\varepsilon_{c(t)} = \varepsilon_{c(0)} - \frac{M_{EPSb(t)}}{\rho_{EPS}\delta_{c(t)}} - \frac{M_{EPSsc(t)}}{\rho_{EPSsc}\delta_{c(t)}} \quad \text{(Ec. 3.17)}$$

donde $M_{EPSb(t)}$ y $M_{EPSsc(t)}$ son la masa de SPE enlazadas al flóculo y solubles contenidas en la torta de lodo formada en el tiempo t respectivamente; ρ_{EPSb} representa la densidad de las SPE enlazadas al flóculos contenidas en la torta (kg m^{-3}) y ρ_{EPSsc} representa la densidad de las SPE solubles retenidas en su paso a través de la torta (kg m^{-3}).

Como las SPE se encuentran enlazadas al flóculo, se asume que estas sustancias se depositan sobre la membrana como parte de una mezcla de sólidos y SPE. La masa de SPE depositada sobre la superficie de la membrana se puede calcular de la siguiente manera:

$$M_{SPEb(t)} = \sum_{i=1}^{n} f_{EPSb(t)} M_{ss(i)} \quad \text{(Ec. 3.18)}$$

donde: $f_{EPSb(t)}$ es la relación entre la masa de SPE y SST en el interior del reactor en el tiempo t (gX_{EPS} $(gX_{TSS})^{-1}$), y $M_{ss(i)}$ es la masa de lodo que permanece adherida después de un ciclo de filtración seguido de un ciclo de aireación con burbujas gruesas (incluye la masa de SPE enlazadas al flóculo) (kg m^{-2})

$$f_{EPSb(t)} = \frac{X_{EPS}(t)}{X_{TSS}(t)} \quad \text{(Ec. 3.19)}$$

donde: $X_{EPS}(t)$ y $X_{TSS}(t)$ representan la concentración de SPE y SST en el tiempo t en el interior del reactor respectivamente (g L^{-1}). El espesor de la torta depositada sobre la superficie de la membrana se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\delta_{c(t)} = \frac{M_{sf(t)} - M_{EPSb(t)}}{\rho_{ss}(1-\varepsilon_{c(0)})} \quad \text{(Ec. 3.20)}$$

Luego, la resistencia de la torta se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$R_{c(t)} = R'_{c(t)}\delta_{c(t)} \quad \text{(Ec. 3.21)}$$

3.2.4.2. Resistencia por obstrucción de los poros

Análogamente a lo realizado por Wu *et al.* [35], la suma de la resistencia de la membrana y la resistencia por obstrucción de los poros se define como R_{mp} y se calcula de acuerdo a la ecuación de Kozeny-Carman:

$$R_{mp(t)} = R_m + R_{p(t)} = \frac{\left(1-\varepsilon_{m(t)}\right)^2}{\varepsilon_{m(t)}{}^3} K_m \qquad \text{(Ec. 3.22)}$$

donde: K_m es una constante relacionada con la membrana (m^{-1}), y se asume constante durante todo el proceso de filtración debido a que las dosis de material soluble adherido a las paredes de los poros de la membrana no provoca cambios significativos en la membrana [172]. Mientras que $\varepsilon_{m(t)}$ es la porosidad de la membrana en el tiempo t, la cual se calcula a partir de la siguiente expresión [35]:

$$\varepsilon_{m(t)} = \varepsilon_{m(0)} - \frac{M_{EPSsp(t)}}{\rho_{EPSsp}\delta_m} \qquad \text{(Ec. 3.23)}$$

donde: $\varepsilon_{m(0)}$ constituye la porosidad de la membrana limpia; δ_m es el espesor de la membrana (µm); ρ_{EPSsp} es la densidad de la SPE solubles (kg m^{-3}) y $M_{EPSsp(t)}$ es la masa de SPE soluble depositada en el interior de los poros de la membrana en el tiempo t (kg m^{-2}).

3.3. Modelo integrado

Una vez desarrollado los modelos correspondientes al proceso de degradación biológica y el proceso de colmatación de la membrana, se procedió entonces a la integración de ambos sistemas, pues el fenómeno de colmatación de la membrana está directamente relacionado con los procesos biológicos. La figura 3.03 muestra el esquema conceptual del nuevo modelo integrado desarrollado.

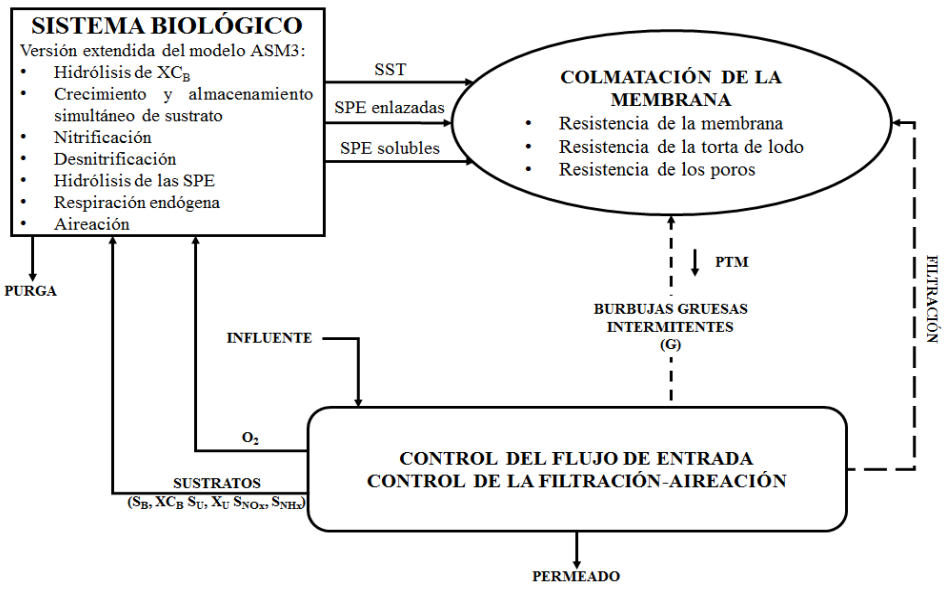


Fig. 3.03. Esquema conceptual del nuevo modelo integrado.

Son muchas las variantes del modelo propuesto por Zarragoitia-González [39] que han sido utilizadas por diferentes autores, sin embargo, el enlace del modelo biológico con el modelo

de colmatación de la membrana se realizó empleando únicamente los SST y los PMS. En este caso, a diferencia de Zarragoitia-González [39], el sistema biológico se enlaza con el sistema que describe la colmatación de la membrana mediante los SST y las SPE enlazadas y solubles, que a su vez están interrelacionados con los diferentes sistemas de control, y los flujos de filtración y aireación.

3.4. Calibración del modelo integrado

3.4.1. Calibración del modelo biológico

Para la calibración del modelo desarrollado no se empleó directamente ninguno de los protocolos abordados en el capítulo de revisión bibliográfica, solo se tomaron las ideas conceptuales de los mismos, las cuales fueron aplicadas al caso de estudio. En este trabajo, se desarrolló un modelo para simular el funcionamiento de una instalación, de la cual se cuenta con información experimental de sus principales parámetros de control, dificultándose la realización de campañas de colección de datos, debido fundamentalmente a la escasez de recursos y de tiempo. Por esta razón, la calibración del modelo se enfocó principalmente a una calibración matemática mediante la minimización de una función objetivo que estima el error relativo medio entre las variables de salida del modelo y los datos experimentales de la instalación, la cual es una función dependiente de los coeficientes estequiométricos y cinéticos del modelo. Para ello se procedió de manera similar a Brun *et al.* [164] y Chen *et al.* [155], aunque en el presente estudio se establece un nuevo protocolo de calibración, el cual se describe a continuación:

1. Determinación global de los parámetros que se pueden calibrar en el modelo.
2. Análisis y verificación de los datos experimentales disponibles.
3. Determinación de las variables respuestas.
4. Establecimiento de los rangos de trabajo de todos los parámetros del modelo y su clase de acuerdo a la clasificación propuesta por Brun *et al.* [164].
5. Cálculo de la sensibilidad (S_{ij}).
6. Cálculo del nivel de identificación paramétrica (NIP_{ij}).
7. Desarrollo de la función a minimizar.

3.4.1.1. Determinación global de los parámetros que se pueden calibrar en el modelo

En esta etapa se debe determinar aquellos parámetros del modelo que pueden ser calibrados. Existen parámetros de conversión que nunca varían de un sistema a otro, por lo que sería un

error intentar someterlos al proceso de calibración, como es el caso de los coeficientes de conversión de nitrato en DQO, de nitrato en nitrógeno, y los coeficientes de conversión de cargas para el amonio y el nitrato.

3.4.1.2. Análisis y verificación de los datos experimentales disponibles

En este aspecto es importante destacar que durante el proceso de calibración deben emplearse datos experimentales tomados para diferentes condiciones de operación a los juegos de datos que se emplearán para la validación. De igual manera, debe verificarse la calidad de las mediciones, o al menos conocerse el grado de exactitud con el cual fueron realizadas, a tener en cuenta en el proceso de calibración y validación del modelo. Por último, se recomienda la verificación de la calidad y consistencia de los datos experimentales mediante el uso de balances de masas.

3.4.1.3. Determinación de las variables respuestas

El proceso de calibración consiste en la minimización de una expresión que es función de los parámetros del modelo seleccionados para la calibración, y que calcula el error cuadrático relativo entre los resultados del modelo y los resultados experimentales. Las variables que se comparan, serán aquellas determinadas experimentalmente en la instalación en estudio. En general estas son: DQO soluble, N, P y amonio en el efluente [155].

3.4.1.4. Identificación de parámetros

En el presente estudio, para la realización del proceso de selección de los parámetros a calibrar, se tuvo en cuenta el criterio de experto, así como la exactitud relativa con la cual se determinan estos parámetros y la sensibilidad de las variables de salida del modelo ante un cambio de estos parámetros.

Por otra parte, hay que destacar la importancia de la identificación o selección de los parámetros para el proceso de calibración. En primer lugar, es necesario conocer cuan sensible es nuestro modelo a las variaciones de todos los parámetros que contiene. Si durante la calibración del modelo se obviara un parámetro con gran influencia sobre el modelo, entonces se correría el riesgo de que, si el mismo presenta una pequeña desviación de su valor real, este causaría un gran error o discrepancia a la salida, que podría conllevar al mal ajuste de otros parámetros, lo cual no pasaría para el caso de los parámetros pocos influyentes en el modelo, que aún desviado de su valor real, no tendría un impacto significativo. Al mismo tiempo, hay que decir que existen parámetros que varían muy poco de modelo a modelo, y otros que varían

significativamente como resultado de cambios que puedan ocurrir en el sistema: la diversidad microbiana, de alimentación o las condiciones de trabajo. Otro aspecto previamente discutido, el efecto de la colinealidad, no se tendrá en cuenta en el proceso de identificación, pues resulta mucho más costosa en términos de tiempo la identificación empleando este aspecto que trabajar con un subespacio de parámetros un poco más amplio.

3.4.1.5. Establecimiento de los rangos de trabajo de todos los parámetros del modelo y su clase de acuerdo a la clasificación propuesta por Brun et al. [164]

El establecimiento de los rangos de trabajo para cada parámetro constituye una etapa muy importante en el proceso de calibración y que se debe conducir cuidadosamente, de manera tal que el óptimo no quede fuera del intervalo. La clasificación de los parámetros se realizó de acuerdo al grado de incertidumbre según la metodología de Brun *et al.* [164], donde los parámetros estequiométricos presentan un menor grado de incertidumbre que los parámetros cinéticos y los relacionados con el fraccionamiento del agua residual.

3.4.1.6. Estudio de sensibilidad

El estudio de sensibilidad se realizó empleando la expresión empleada por Petersen [173] y Chen *et al.* [155], la cual permite el cálculo de la sensibilidad relativa:

$$S_{ij} = \left|\frac{x_j}{y_i}\frac{dy}{dx}\right| \qquad \text{(Ec. 3.24)}$$

donde: $\frac{dy}{dx} \approx \frac{y_i(x_j+\Delta x_j)-y_i(x_j)}{\Delta x_j}$ siendo S_{ij} la sensibilidad relativa de la salida del modelo y_i respecto al parámetro x_j.

Sin embargo, en este estudio se trabajó con la sensibilidad relativa normalizada, la cual se determina a partir de la ecuación 3.25:

$$SN_{ij} = \frac{S_{ij}}{Máx\{S_{ij}\}} \qquad \text{(Ec. 3.25)}$$

De acuerdo con el procedimiento adoptado por Weijers y Vanrolleghem [174] se consideraron como parámetros más influyentes aquellos que registraron un valor de sensibilidad relativa normalizada mayor que 0.20 (respecto al mayor valor de sensibilidad relativa registrada para cada variable de salida). Este procedimiento fue exitosamente empleado por Mannina *et al.* [41] en la calibración de un modelo integrado.

3.4.1.7. Cálculo del nivel de identificación

Aquí se define el índice de nivel identificación, combinando el criterio de experto, el nivel de incertidumbre con el cual se conocen los parámetros y la sensibilidad de los mismos, según la ecuación 3.26.

$$NIP_{ij} = \varepsilon_j SN_{ij} \quad \text{(Ec. 3.26)}$$

donde ε es la clase del parámetro según su grado de incertidumbre.

Este índice, tiene en cuenta el grado de incertidumbre, el criterio de experto y el nivel de influencia del parámetro en el modelo. Por otro lado, teniendo en cuenta que los parámetros más influyentes presentan una sensibilidad relativa normalizada mayor que 0.20, según Weijers y Vanrolleghem [174], y que los parámetros con una clase mayor e igual que 2 son los que pueden presentar una mayor desviación de su valor real de acuerdo con Brun *et al.* [164], entonces, para la calibración del modelo es recomendable seleccionar aquellos parámetros que registran un valor de este índice mayor e igual a 0.40 (0.20x2).

3.4.1.8. Ajuste de los parámetros seleccionados

Una vez seleccionados los parámetros del modelo a calibrar, se procede entonces a la minimización de la función objetivo, en este caso, el error relativo medio de estimación (ERM). Esta función calcula el error relativo de estimación medio respecto a algunas de las principales variables de salida del modelo, previamente seleccionadas atendiendo a la disponibilidad de datos existentes. La función es dependiente de los parámetros estequiométricos, cinéticos y los relacionados con el fraccionamiento del agua residual.

$$ERM = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{j=4}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{Var_{exp}(i,j) - Var_{mod}(i,j)}{Var_{exp}(i,j)}\right| \quad \text{(Ec. 3.27)}$$

donde $Var_{exp}(i,j)$ constituye el valor experimental i del parámetro de salida del modelo j (DQO, NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+), $Var_{mod}(i,j)$ constituye el valor numérico de salida del modelo i del parámetro de salida del modelo j (DQO, NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+) y n es el número total de datos evaluados.

3.4.2. Calibración del modelo de colmatación de la membrana

De manera análoga al modelo biológico, se llevó a cabo la calibración del sistema de colmatación de la membrana. En este caso se calibraron los coeficientes relacionados con las propiedades del lodo y la membrana. La función objetivo utilizada durante el proceso de

minimización es dependiente de las propiedades de la membrana y el lodo, las cuales influyen en el comportamiento de la presión transmembranal del sistema (Ec. 3.28).

$$ERM = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{PTM_{i,exp}-PTM_{i,mod}}{PTM_{i,exp}}\right| \quad \text{(Ec. 3.28)}$$

donde $PTM_{i,exp}$ es el valor experimental de PTM (Pa) y $PTM_{i,mod}$ es el valor de PTM de salida del modelo (Pa).

3.5. Implementación del modelo

Los modelos desarrollados se implementaron en Matlab v8.5. El proceso de calibración para ambos modelos se realizó mediante un proceso de optimización matemática, a partir de la minimización de la función objetivo utilizando un algoritmo genético implementado en la librería Global Optimization Tools de Matlab. Este algoritmo de optimización pertenece a la familia de algoritmos evolutivos, muy empleados en estos tipos de procesos [155, 175].

3.6. Estrategia de calibración y validación del modelo integrado

Para la calibración y validación del nuevo modelo integrado desarrollado, se realizó primeramente la calibración del modelo biológico, el cual se empleó posteriormente para la calibración del modelo de colmatación de la membrana, y por tanto la calibración del modelo integrado. En la Fig. 3.04 se muestra el esquema conceptual de la estrategia de trabajo seguida para la validación del nuevo modelo integrado.

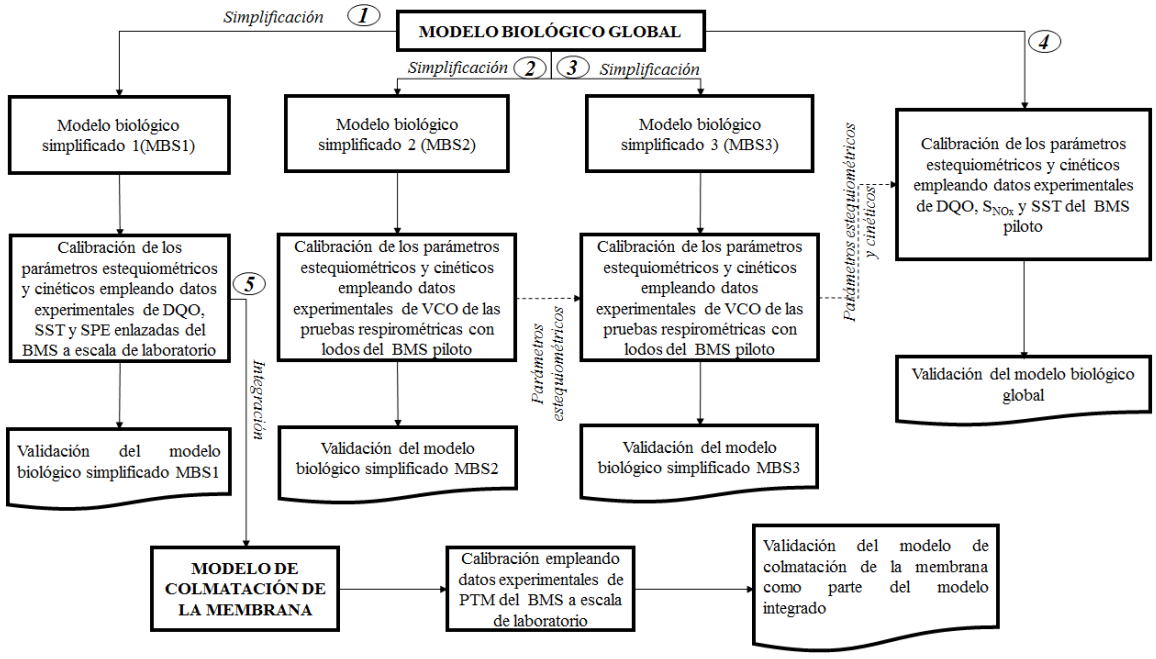


Fig. 3.04. Esquema conceptual de la estrategia de trabajo seguida para la validación del nuevo modelo integrado desarrollado.

Para la calibración y validación del modelo integrado desarrollado se emplearon los datos experimentales procedentes de los BMS a escala de laboratorio y piloto alimentados con aguas residuales urbanas y hospitalarias, respectivamente. Primeramente, se emplearon los datos experimentales del BMS a escala de laboratorio, para lo cual, debido a la limitada disponibilidad de datos se llevaron a cabo algunas simplificaciones en el modelo biológico global. Para ello, se empleó el modelo MBS1, que considera solamente la actividad de la biomasa heterótrofa en condiciones aerobias y excluye el crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato, de manera similar a lo realizado por Zarragoitia-González [39]. Para esto se realizó el proceso de identificación de parámetros a calibrar teniendo en cuenta el nivel de incertidumbre con el cual se conocen los mismos, así como la influencia de estos en las principales variables de salida del modelo MBS1. Una vez calibrado el modelo MBS1 se procedió a la validación, empleando en este caso, diferentes condiciones de operación a las utilizadas en la calibración (Simplificación 1).

Luego, se realizó la simulación de los perfiles de VCO de las pruebas respirométricas empleando el modelo MBS2, que considera la actividad de la biomasa heterótrofa en condiciones aerobias, el crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato y, excluye la producción de SPE enlazadas y solubles. Para esto se emplearon los lodos del BMS piloto y se utilizó acetato de sodio como fuente de carbono (Simplificación 2).

Posteriormente, los valores de los coeficientes estequiométricos obtenidos durante la calibración del modelo MBS2 se emplearon en la simulación de los perfiles de VCO de las pruebas respirométricas correspondientes a la degradación heterótrofa del agua residual hospitalaria en condiciones aerobias. Para ello se empleó el modelo MBS3 que incluye los procesos involucrados en el modelo MBS2 y el proceso de hidrólisis, ya que el agua residual hospitalaria estaba compuesta por sustrato fácilmente biodegradable y lentamente biodegradable (Simplificación 3).

Luego, se procedió a la calibración y validación del modelo biológico global. Para ello se procedió de manera análoga a lo realizado para el modelo MBS1 para la identificación de los parámetros del modelo a calibrar, donde se fijaron los valores de los coeficientes estequiométricos y cinéticos obtenidos durante el proceso de calibración del modelo MBS3 correspondiente a la degradación del agua residual hospitalaria, empleando los datos experimentales procedentes del BMS piloto (Simplificación 4). En este caso tanto la

calibración como la validación del modelo biológico global se realizaron empleando diferentes condiciones de operación.

Finalmente, se utilizaron los datos experimentales de PTM del BMS a escala de laboratorio para la calibración y validación del modelo de colmatación de la membrana como parte del modelo integrado, mientras que para el caso del BMS piloto no fue posible, ya que no se contaba con los datos experimentales correspondientes al módulo de filtración con membranas (Simplificación 5).

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización del BMS piloto

4.1.1. Caracterización del residual de entrada y de los lodos

4.1.1.1. Sólidos suspendidos totales

Conocer la magnitud de sólidos suspendidos totales que vienen con la alimentación es de vital importancia, pues una gran parte de ellos son biodegradables, otra parte es inerte, y una pequeña porción corresponde a la biomasa, por lo que pasa a formar parte de los lodos, lo que dificulta en ocasiones determinar la verdadera fracción de biomasa en el biorreactor. En este trabajo se determinó la concentración de SST dentro del biorreactor y el proveniente de la alimentación. En la Fig. 4.01 se muestra el comportamiento de la concentración media semanal de los sólidos suspendidos totales en la alimentación y en el biorreactor.

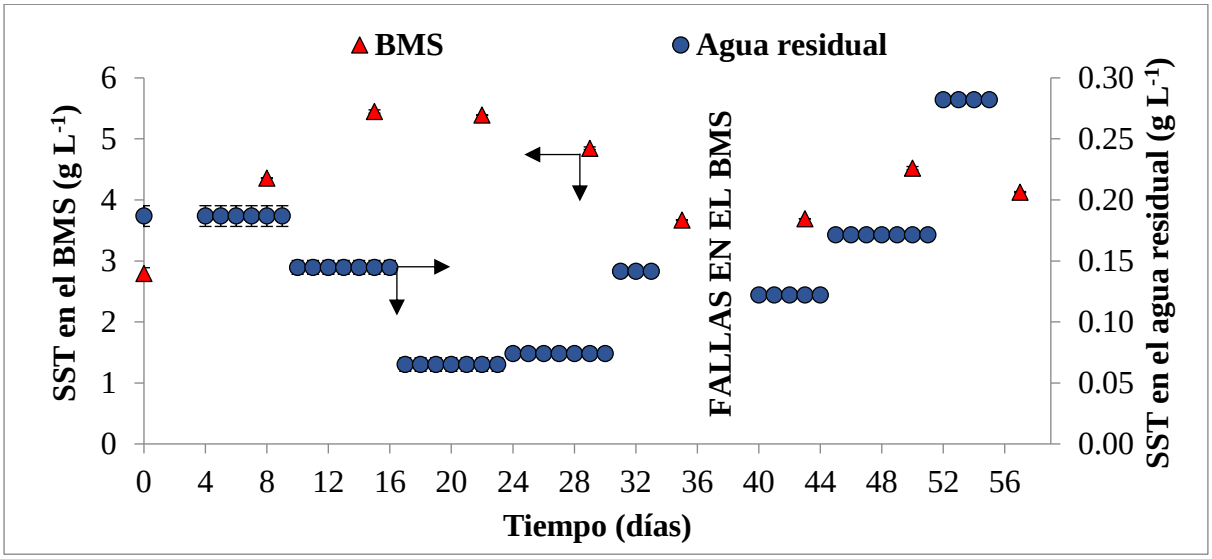


Fig. 4.01. Comportamiento de los sólidos suspendidos totales en la alimentación y en el interior del BMS piloto en el tiempo.

En general, la concentración de sólidos suspendidos totales en la alimentación varía muy poco en el tiempo, a diferencia de lo que ocurre en el interior del BMS, donde se aprecian diferentes comportamientos en el tiempo. Al principio se muestra un comportamiento estable hasta los 36 días, etapa que corresponde a la arrancada y puesta en marcha de la instalación, seguida por un descenso brusco como resultado de problemas con la programación de la purga de lodos, y algunos problemas presentados con la alimentación. Una vez corregida esta falla, se pudo observar cómo con el transcurso del tiempo se produce un aumento de la concentración de sólidos suspendidos en el interior del reactor. McArdell *et al.* [59] estudiaron la eficiencia de un BMS piloto en la remoción de aguas residuales hospitalarias operando con una edad de lodo alrededor de 30-50 días. Este sistema logró alcanzar una concentración de lodo de 2 g L^{-1}, valor

inferior a los valores registrados por el BMS piloto en estudio, que fueron superiores a 4 g L^{-1} durante casi toda la campaña, operando con una edad de lodo de 40 días.

4.1.1.2. Demanda química de oxígeno

En la Fig. 4.02 se muestra el seguimiento del comportamiento de la media semanal de la DQO del residual de entrada, del sobrenadante, y del permeado, así como también, la eficiencia de remoción en el sistema.

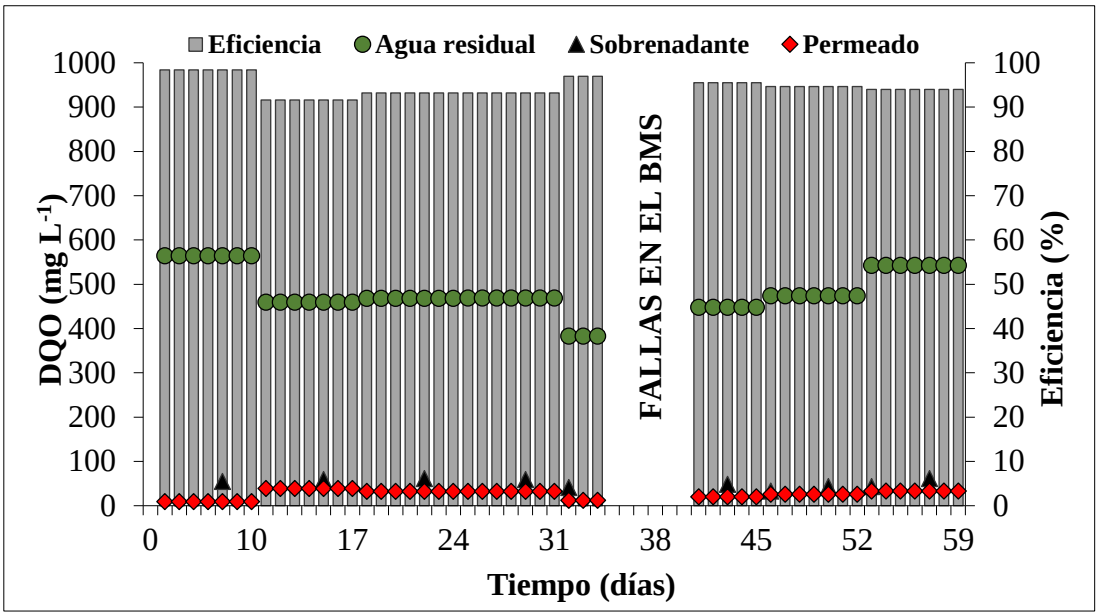


Fig. 4.02. Comportamiento y eficiencia de remoción de la DQO en el BMS piloto.

La DQO de alimentación se mantiene estable en el transcurso del tiempo, con una media semanal alrededor de 500 mgDQO L^{-1}, mientras que el permeado y el sobrenadante presentan valores muy cercanos, aunque el valor de la DQO del permeado es más bajo que el del sobrenadante, lo cual se debe fundamentalmente al paso del líquido a través de la torta durante la filtración, donde una pequeña parte de la DQO queda retenida o adsorbida por la torta de lodo formada sobre la superficie de la membrana [176]. Los valores de DQO del permeado se mantienen por debajo de 40 mgDQO L^{-1} durante toda la campaña, valor que cumple con la norma de vertimiento establecida en este país, y con la norma cubana NC 27 de 2012 sobre el vertimiento de residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado (<700 mgDQO L^{-1}).

En la Fig. 4.02 se puede observar además que el sistema en estudio, alimentado con un residual hospitalario, logra eliminar hasta un 96 % de la DQO de partida en el sistema. Braak [177] trabajó con un BM piloto alimentado con aguas residuales municipales con una eficiencia de remoción de DQO del 96 %. Delgado *et al.* [178] evaluaron la influencia de la ciclofosfamida y de sus principales metabolitos en el comportamiento de la biomasa en un BM, con una

eficiencia de remoción de la DQO global del sistema superior al 90 %. Zarragoitia-González [39] trabajó con un BMS a escala de laboratorio, alimentado con aguas residuales municipales, alcanzando una eficiencia de remoción de la DQO del 88 %, valor que también es inferior al obtenido en el caso en estudio. Di Bella *et al.* [179] estudiaron el funcionamiento de un BM piloto, el cual mostró una alta eficiencia de remoción cercana al 97 %. Nguyen *et al.* [16] emplearon dos biorreactores con membranas esponjosas de fibra hueca y plana, en el tratamiento de 16 aguas residuales hospitalarias, logrando una eficiencia de remoción de la DQO para ambos BM entre el 96 % y 97 %. En general, en comparación con las eficiencias de remoción de DQO reportadas por otros autores, la observada en el sistema en estudio es superior a pesar de que en este caso la alimentación contiene productos farmacéuticos, lo cual demuestra cómo los microorganismos son capaces de adaptarse a la presencia de fármacos.

4.1.1.3. Nitrógeno

En la Fig. 4.03 se puede observar como con el transcurso del tiempo, el nitrógeno en forma de nitrato y de nitrito va disminuyendo en el permeado. Este comportamiento es el resultado de la disminución del tiempo de aireación con burbujas finas y del incremento del tiempo sin aireación hasta que se obtuvieron los niveles de nitrato y nitrito permisibles en el permeado de acuerdo a las normas de vertimiento establecidas.

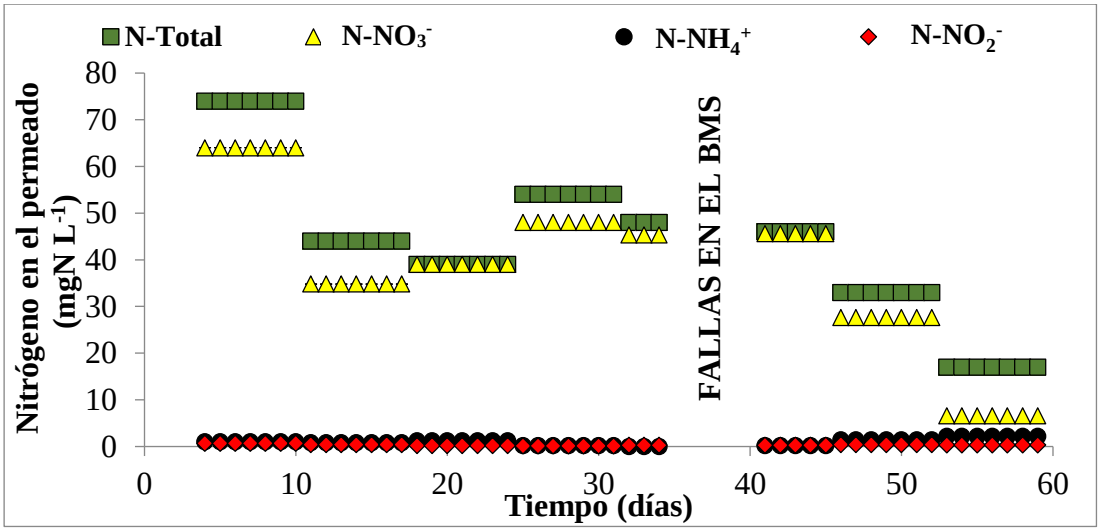


Fig. 4.03. Comportamiento del nitrógeno en el permeado del BMS piloto.

La concentración de nitrito en el BMS constituye un parámetro crucial en el funcionamiento del sistema biológico, ya que un incremento de la concentración de nitrito puede inhibir los procesos de nitrificación y por tanto llevar el sistema a un mal funcionamiento [165].

Durante toda la campaña el pH del sistema se mantuvo entre 7 y 8 mediante la adición de bicarbonato de calcio. La necesidad de alcalinizar el sistema está dada fundamentalmente a que el consumo de alcalinidad en el proceso de nitrificación es mayor que la producción de alcalinidad durante los procesos de desnitrificación. Si se establecen relaciones estequiométricas, se obtiene que, por cada 1 mg de amonio nitrificado, se consumen 7.14 mg de alcalinidad ($CaCO_3$), mientras que por cada 1 mg de nitrato desnitrificado se generan 3.57 mg de alcalinidad ($CaCO_3$), lo cual representa la mitad de lo que se consume durante la nitrificación [165].

Obsérvese, en la Fig. 4.04, la similitud entre el comportamiento del nitrógeno total en la alimentación y en el permeado, solo diferenciándose en las magnitudes, siendo mayor en el caso de la alimentación. La diferencia está dada fundamentalmente por la cantidad de nitrógeno orgánico que no logra pasar la membrana más el nitrógeno que escapa del sistema en forma de dinitrógeno como resultado de los procesos de desnitrificación.

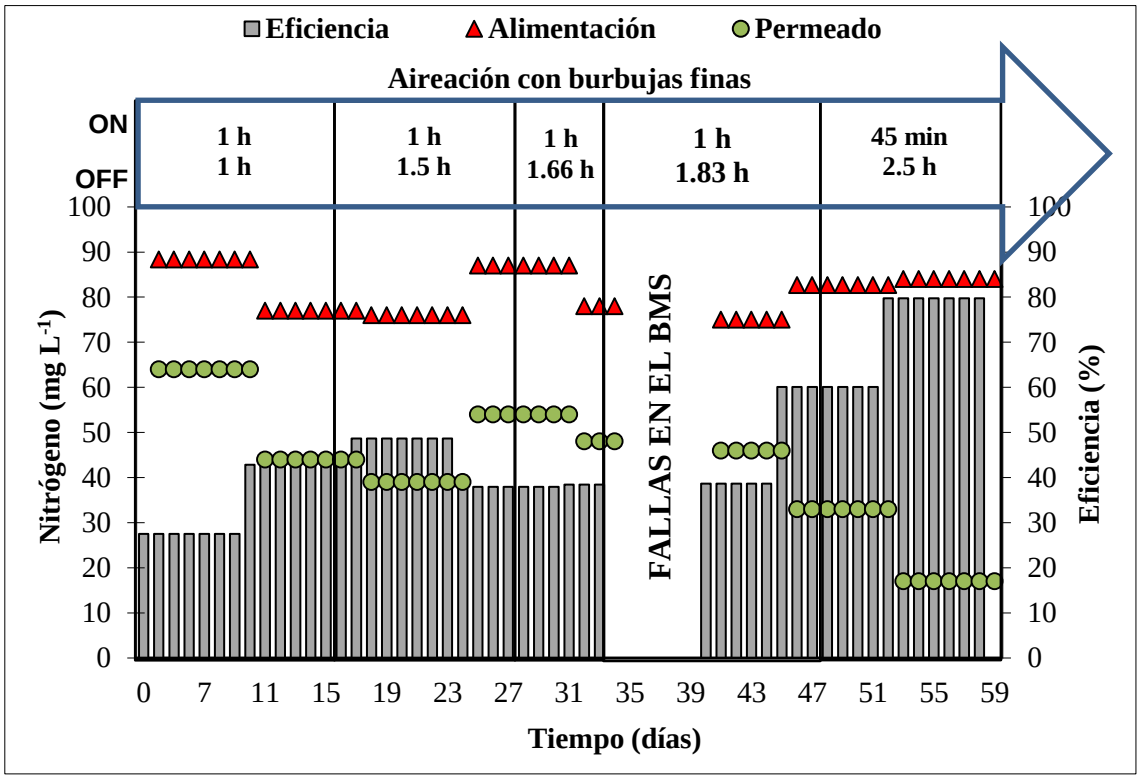


Fig. 4.04. Comportamiento y eficiencia de remoción del nitrógeno total en el BMS piloto.

En la Fig. 4.04 se puede observar cómo la eficiencia de remoción del nitrógeno va aumentando con el tiempo, alcanzando hasta un valor del 80 %. Este fenómeno puede ser atribuido a la intensificación de los procesos de desnitrificación, como resultado de la disminución de los tiempos de aireación con burbujas finas y el aumento de los tiempos de parada de aireación.

En el caso en estudio existieron dificultades para establecer los tiempos óptimos de aireación y parada de aireación con burbujas finas, debido a que mediante la recirculación del lodo a través del módulo membranal se incorpora oxígeno al sistema, como resultado de la aireación con burbujas gruesas. McArdell *et al.* [59] estudiaron la eficiencia de un BMS piloto en la remoción de aguas residuales hospitalarias obteniendo una buena eficiencia de remoción del nitrógeno de 85 - 90 %, valores que son superiores a los valores del BMS en estudio, debido fundamentalmente a que en el BMS de McArdell *et al.* [59] la zona anóxica estaba separada de la zona aerobia, lo cual permitía una mejor operación de este sistema, de manera tal que se garantizaban condiciones favorables para la desnitrificación, no siendo así para el BMS piloto de este estudio, donde las condiciones anóxicas y aerobias se garantizan en el mismo tanque, lo cual dificulta establecer las condiciones favorables para que ambos sistemas trabajen al máximo de sus potencialidades. Por su parte, Nguyen *et al.* [16] obtuvieron una eficiencia de remoción del nitrógeno que osciló entre el 85 % y el 96 %, en el tratamiento de aguas residuales hospitalarias.

4.1.2. Coeficiente de rendimiento heterótrofo

Para la determinación del coeficiente de rendimiento heterótrofo se realizaron varias pruebas respirométricas, variando en este caso la concentración del acetato de sodio en cada experimento con el propósito de obtener el valor $Y_{SB_OHO,Ox}$ más aproximado. Para ello se trabajó con una disolución madre de acetato de sodio a 7g L^{-1}.

Cuando se grafica el consumo de oxígeno para cada cantidad de sustrato añadida en cada experimento se obtiene una recta cuya pendiente equivale a $(1-Y_{SB_OHO,\,Ox})$ (Fig. 4.05).

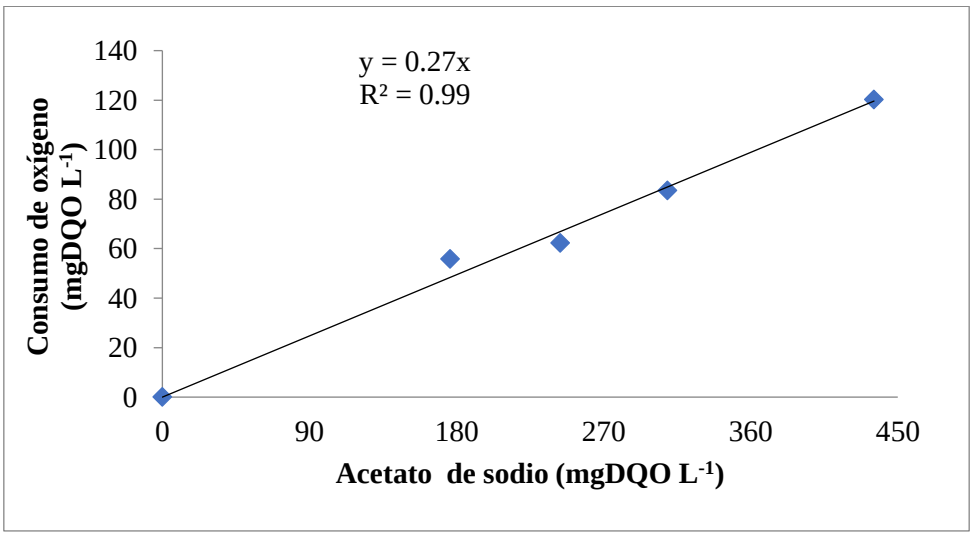


Fig. 4.05. Determinación del coeficiente de rendimiento heterótrofo del lodo del BMS piloto.

A partir del gráfico de la figura 4.05 se puede determinar entonces el coeficiente de rendimiento heterótrofo, que en este caso es de 0.72 $gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$. El valor obtenido es superior al valor reportado por Henze [32] (0.63 $gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$) y al reportado por Vivekanandan y Rao [180] recientemente. Sin embargo, valores superiores a este también se han reportado en otros estudios [181].

El coeficiente de rendimiento heterótrofo es un parámetro estequiométrico que permite determinar la cantidad de biomasa que se produce a partir de la cantidad de sustrato consumida. En este caso, el hecho de haber obtenido un valor mayor al reportado inicialmente por Henze [32] se puede explicar si se tiene en cuenta dos aspectos fundamentales: 1- que este coeficiente se estima experimentalmente en un sistema biológico donde existe una gran diversidad de microorganismos, y la composición de la comunidad de microorganismos varía en dependencia de las condiciones de alimentación y del medio en el cual se desarrollan; 2- ocurrencia del fenómeno de almacenamiento de sustrato por la biomasa, capacidad que desarrollan los microorganismos en sistemas que presentan irregularidades en su alimentación, provocando que en los períodos de alimentación almacenen sustrato en forma de polímeros como reserva para los largos períodos sin alimentación.

En la Fig. 4.06 se muestra el perfil respirométrico correspondiente a la degradación de 103 mgDQO L^{-1} de acetato de sodio, donde se corrobora lo antes planteado.

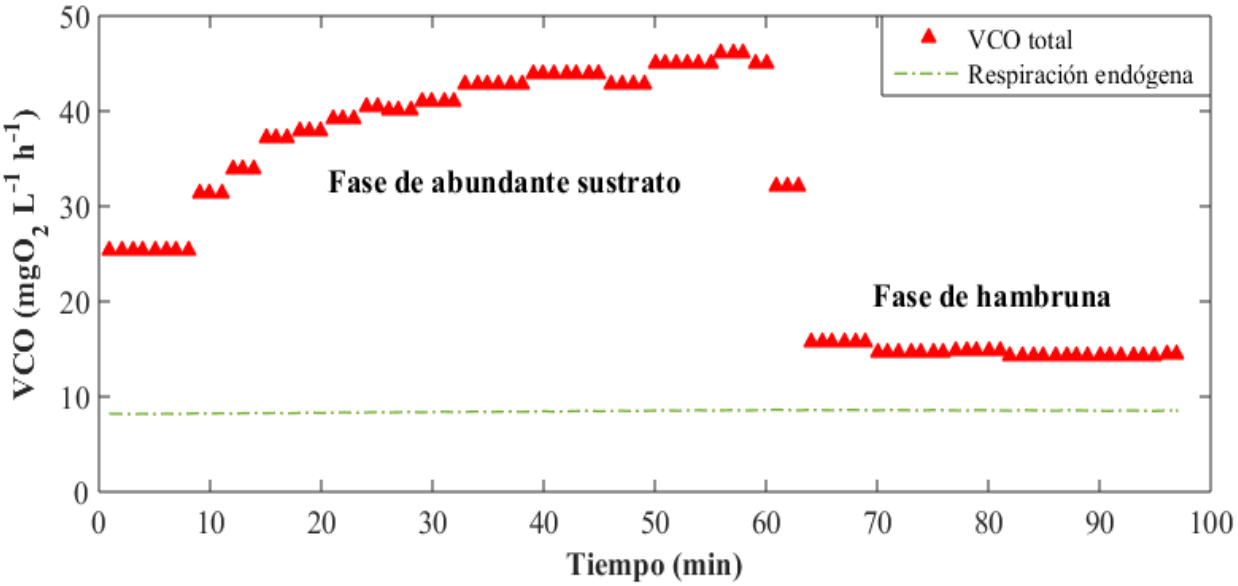


Fig. 4.06. Perfil respirométrico correspondiente a la degradación de 103 mgDQO L^{-1} de acetato de sodio.

Cuando se analizan los respirogramas correspondientes a la determinación de este coeficiente estequiométrico se pueden observar dos etapas fundamentales: una primera etapa donde se produce una respuesta respirométrica rápida que corresponde al almacenamiento de una parte del sustrato añadido y a la utilización de la otra parte en el crecimiento de la biomasa, y una segunda etapa en la cual se observa una respuesta respirométrica menos rápida que corresponde a la utilización del sustrato almacenado una vez que se ha consumido todo el sustrato fácilmente biodegradable añadido [81, 87].

4.1.3. Fraccionamiento de la DQO y del nitrógeno del residual de entrada

De acuerdo a los resultados obtenidos, para la simulación del funcionamiento del sistema, trabajar con el valor medio de S_B, XC_B, y X_U podría conducir a una descripción más alejada de la realidad debido al comportamiento tan variable de estos parámetros en el tiempo, por lo que sería recomendable evaluar la posibilidad de la realización de una simulación dinámica empleando los valores puntuales de estos parámetros en el tiempo en lugar de emplear sus valores medios. En la tabla 4.01 se muestran las fracciones de DQO y N presentes en la alimentación del BMS piloto de acuerdo con el modelo ASM1, empleando el método propuesto por Vanrolleghem *et al.* [167]

Tabla 4.01. Fracciones de DQO y N presentes en la alimentación del BMS piloto de acuerdo con el modelo ASM1.

Variables	**Experimentos**			**Media**
	1	*2*	*3*	
S_B *(mgDQO* L^{-1}*)*	55.1	64.7	70.8	*63.2±8*
X_{CB} *(mgDQO* L^{-1}*)*	160.9	166.3	167.8	*164.9±3.6*
S_U *(mgDQO* L^{-1}*)*	28.8	18.0	22.5	*22.7±5.4*
X_U *(mgDQO* L^{-1}*)*	203.3	224.7	281.2	*211.8±12.7*
S_{NOx} *(mgN* L^{-1}*)*	0.25	0.15	0.91	*0.36±0.34*
S_{NHx} *(mgN* L^{-1}*)*	51.0	53.0	57.0	*55.4±4.4*

Es importante destacar que los valores medios encontrados durante la caracterización del residual de entrada están en correspondencia con las características de los residuales reportados por Henze [32], con excepción de la concentración de nitrato + nitrito, ya que en el residual en estudio está ligeramente por debajo de los valores típicos de los reportados en la literatura en varios países, mientras que la concentración de amonio es superior. Hay que mencionar que estos resultados pueden estar influenciados por la fuente de origen de los mismos, ya que en

este caso son residuales hospitalarios. La tabla 4.02 muestra los rangos de los principales parámetros determinados para tres países diferentes.

Tabla 4.02. Valores típicos de los principales parámetros determinados al agua residual [32].

Parámetro	Unidades	Dinamarca	Suiza	Hungría	Este estudio
S_B	$mgDQO\ L^{-1}$	125	70	100	63
XC_B	$mgDQO\ L^{-1}$	250	100	150	165
S_U	$mgDQO\ L^{-1}$	40	25	30	23
X_U	$mgDQO\ L^{-1}$	100	25	70	212
S_{NHx}	$mgN\ L^{-1}$	30	10	30	55
S_{NOx}	$mgN\ L^{-1}$	0.5	1	1	0.4

Hay que destacar que los valores de X_U y S_{NHx} obtenidos en este estudio son mayores que los valores típicos reportados para varios países en la tabla 4.02. El valor de X_U puede estar asociado al hecho de que en este caso el residual estudiado es hospitalario, compuesto por una alta gama de compuestos particulados que no son biodegradables para las condiciones de operación del BMS piloto en estudio.

Por otro lado, debe tenerse en cuenta, que este caso las muestras se corresponden con un punto de vertimiento en específico, como es el caso de un hospital, donde existe una cantidad suficiente de pacientes que pueden generar residuos con una alta composición de fármacos y de nitrógeno, mientras que los valores reportados en la tabla 4.02 se corresponden con los valores medios de las aguas residuales. Por otra parte, en este caso, para la estimación de las fracciones de S_B y XC_B no se tuvo en cuenta el fenómeno de almacenamiento de sustrato, el cual implica un menor consumo de oxígeno durante la degradación del sustrato, lo que puede conllevar a la obtención de resultados erróneos.

4.1.4. Conclusiones parciales

A partir del seguimiento realizado al BMS piloto se pudo constatar que los lodos activados empleados en este estudio lograron adaptarse a la presencia de fármacos, llegando a alcanzar una eficiencia de remoción de la DQO y del nitrógeno de hasta un 96% y un 80% respectivamente, lo cual se considera aceptable, para un sistema que trata aguas residuales hospitalarias. Cuando se comparan estos resultados con los reportados por otros autores, el rendimiento de eliminación de la DQO y del nitrógeno del sistema en estudio es similar e incluso mayor a los obtenidos en BMS que trabajan con aguas residuales municipales y hospitalarias.

Por otro lado, con el propósito de simular el proceso de degradación de las aguas residuales hospitalarias se desarrolló el fraccionamiento de la materia carbonada y nitrogenada de acuerdo a las variables que componen el modelo de lodos activados ASM1, para lo cual se determinó el valor del coeficiente de rendimiento heterótrofo, obteniéndose un valor de 0.72 $gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$, valor que es mayor al reportado en la literatura (0.63-0.67 $gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$) [31, 82, 166]. Esta sobreestimación obtenida para el coeficiente de rendimiento heterótrofo es el resultado del fenómeno de almacenamiento de sustrato, el cual se manifestó en las diferentes pruebas respirométricas realizadas, en correspondencia a lo reportado por [46, 80, 87].

Las fracciones de materia carbonada y nitrogenada determinadas están en los intervalos reportados en la tabla 4.02, con excepción de la concentración de materia inerte particulada y el amonio, los cuales son superiores a los reportados. El alto valor de concentración de la materia inerte particulada, puede estar asociado al hecho de que en este caso el residual estudiado es hospitalario, compuesto por una alta gama de compuestos particulados que no son biodegradables para las condiciones de operación del BMS piloto en estudio, mientras que el alto valor de la concentración de amonio, puede ser explicado si se tiene en cuenta, que este caso las muestras se corresponden con un punto de vertimiento en específico, de un hospital, donde existe una cantidad suficiente de pacientes que pueden generar residuos con una alta composición de fármacos y de nitrógeno, mientras que los valores reportados en la tabla 4.02 se corresponden con los valores medios de las aguas residuales.

Por último, destacar que el procedimiento empleado para la estimación de los sustratos fácilmente y lentamente biodegradables no tiene en cuenta el fenómeno de almacenamiento de sustrato, puesto que este procedimiento fue desarrollado de acuerdo al modelo ASM1, el cual no incluye este fenómeno. Por tanto, para el caso de la simulación empleando el modelo ASM3, el cual incluye el fenómeno de almacenamiento de sustrato, se debe tener en cuenta este aspecto en la estimación de los sustratos fácilmente y lentamente biodegradables.

4.2. Calibración del modelo biológico

La calibración del modelo biológico global se realizó empleando los datos experimentales procedentes de los BMS a escala de laboratorio y piloto alimentados con aguas residuales urbanas y hospitalarias respectivamente. Para ello se procedió de acuerdo a la estrategia de calibración establecida previamente en la sección 3.6.

4.2.1. Datos experimentales de Zarragoitia-González [39]

4.2.1.1. Sensibilidad paramétrica del modelo MBS1

Con el propósito de determinar los parámetros más influyentes del modelo MBS1 (Tabla 3.01), se realizó un estudio de sensibilidad paramétrica. En este caso se emplearon todos los parámetros estequiométricos y cinéticos del modelo, los cuales se variaron en un 10% de su valor estándar, reportado en la literatura [32], y se tomaron como variables de respuesta la DQO, los SST y las SPE enlazadas.

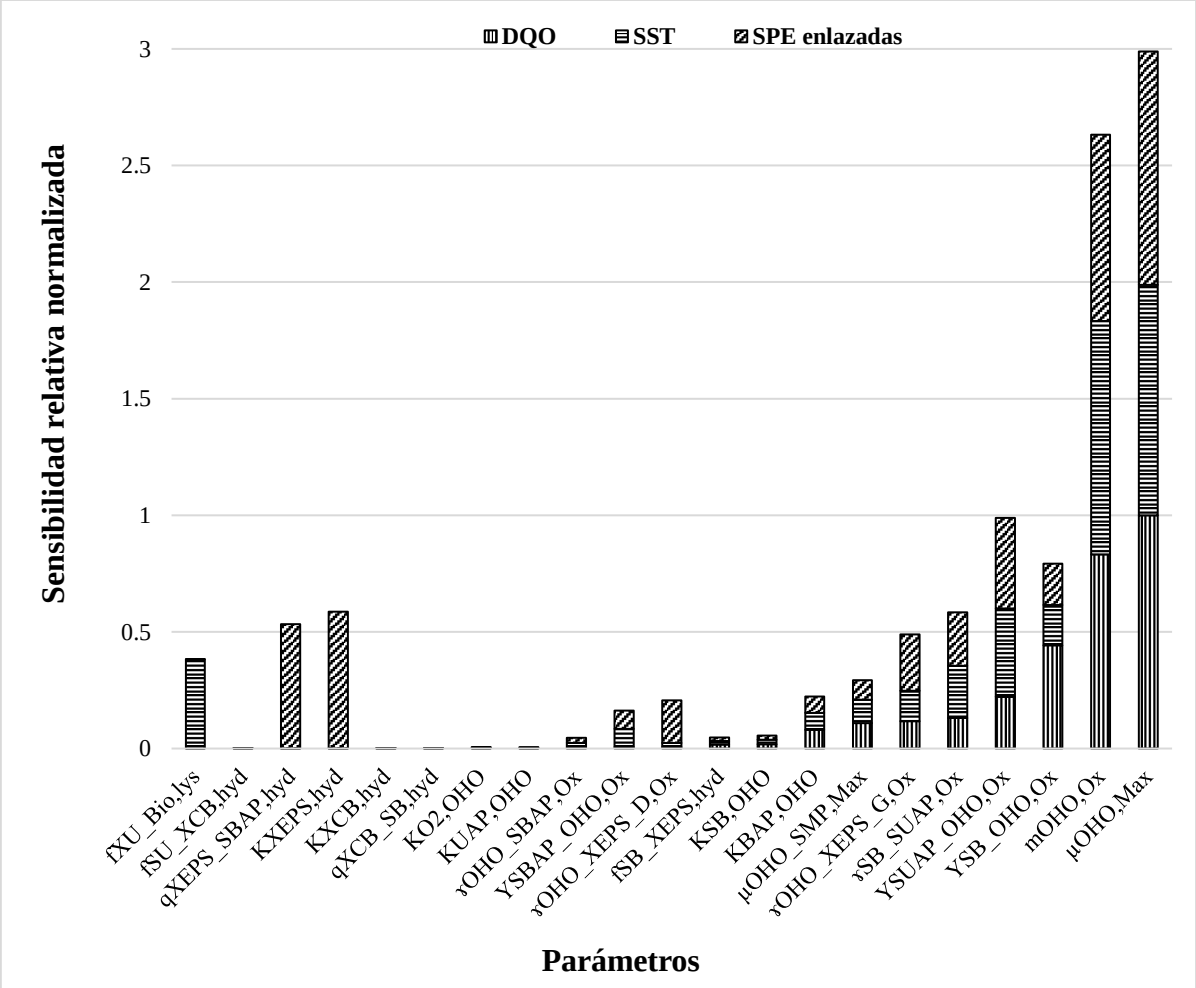


Fig. 4.07. Sensibilidad relativa normalizada del modelo MBS1 que considera solamente la actividad de la biomasa heterótrofa excluyendo el fenómeno de almacenamiento.

En la figura 4.07 se puede observar que entre los parámetros más influyentes en el modelo están las velocidades de crecimiento ($\mu_{OHO,Max}$) y muerte de los microorganismos ($m_{OHO,Ox}$), aunque hay que destacar que existe un mayor porciento de coeficientes estequiométricos que de cinéticos como los parámetros más influyentes del modelo, los cuales se determinan con un

menor grado de incertidumbre que los parámetros cinéticos, lo que desde el punto de vista de la calibración podría constituir una fortaleza.

En este caso, la mayoría de los coeficientes estequiométricos que resultaron ser los más influyentes se corresponden fundamentalmente con los procesos relacionados con la producción y degradación de las SPE solubles y enlazadas.

4.2.1.2. Identificación de los parámetros del modelo MBS1 a calibrar

En las figuras 4.08, 4.09 y 4.10 se muestran el nivel de identificación paramétrica respecto a la demanda química de oxígeno del sobrenadante, los sólidos suspendidos totales y las sustancias poliméricas extracelulares enlazadas en el interior del BMS a escala de laboratorio, respectivamente.

De acuerdo al criterio de identificación de los parámetros a calibrar desarrollado en este trabajo, se seleccionaron aquellos parámetros con un nivel de identificación mayor e igual que 0.4, los cuales se delimitan por la línea roja discontinua en el gráfico. Los resultados numéricos correspondientes al proceso de identificación paramétrica se muestran en el anexo 13.

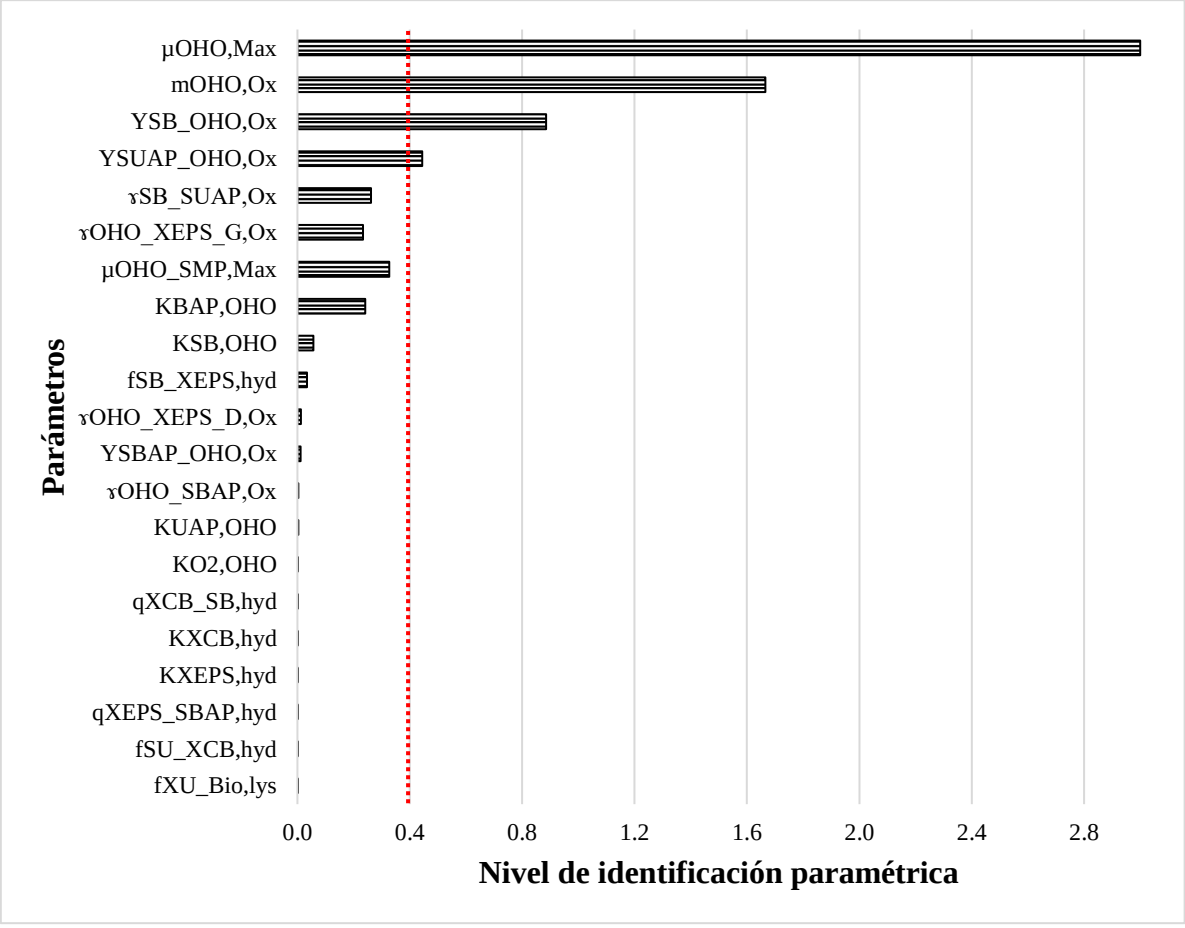


Fig. 4.08. Nivel de identificación paramétrica respecto a la DQO para el modelo MBS1.

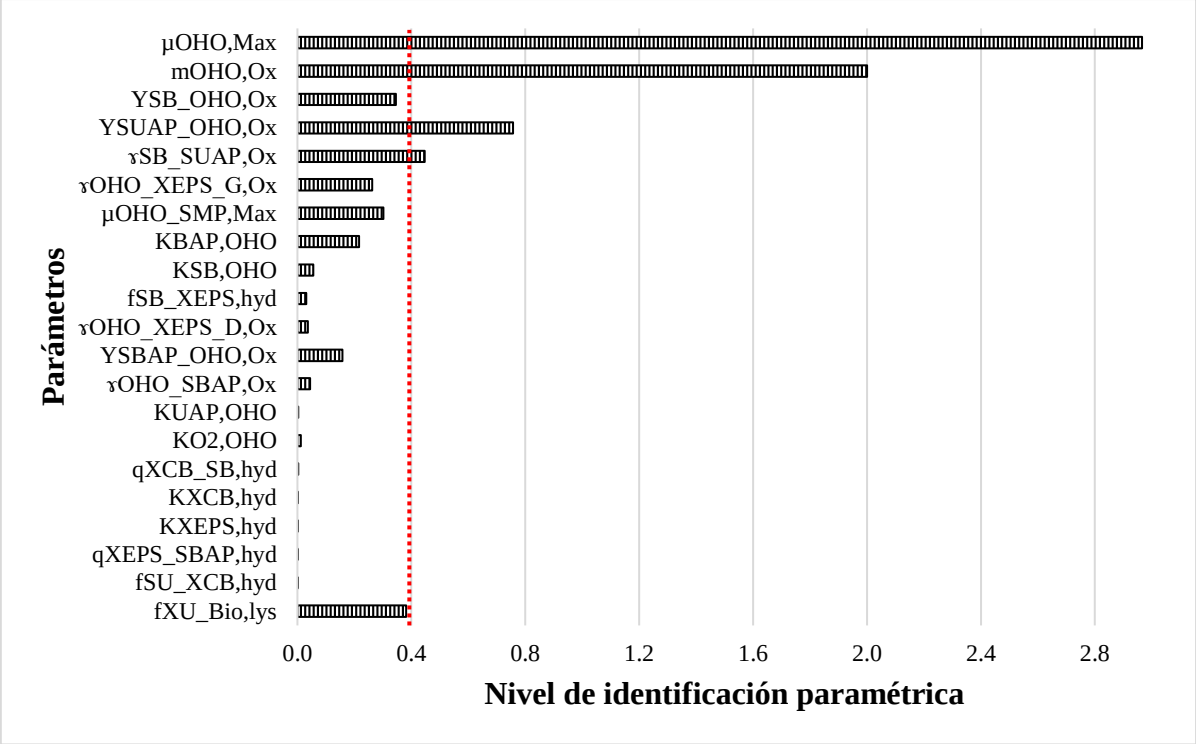


Fig. 4.09. Nivel de identificación paramétrica respecto a los SST para el modelo MBS1.

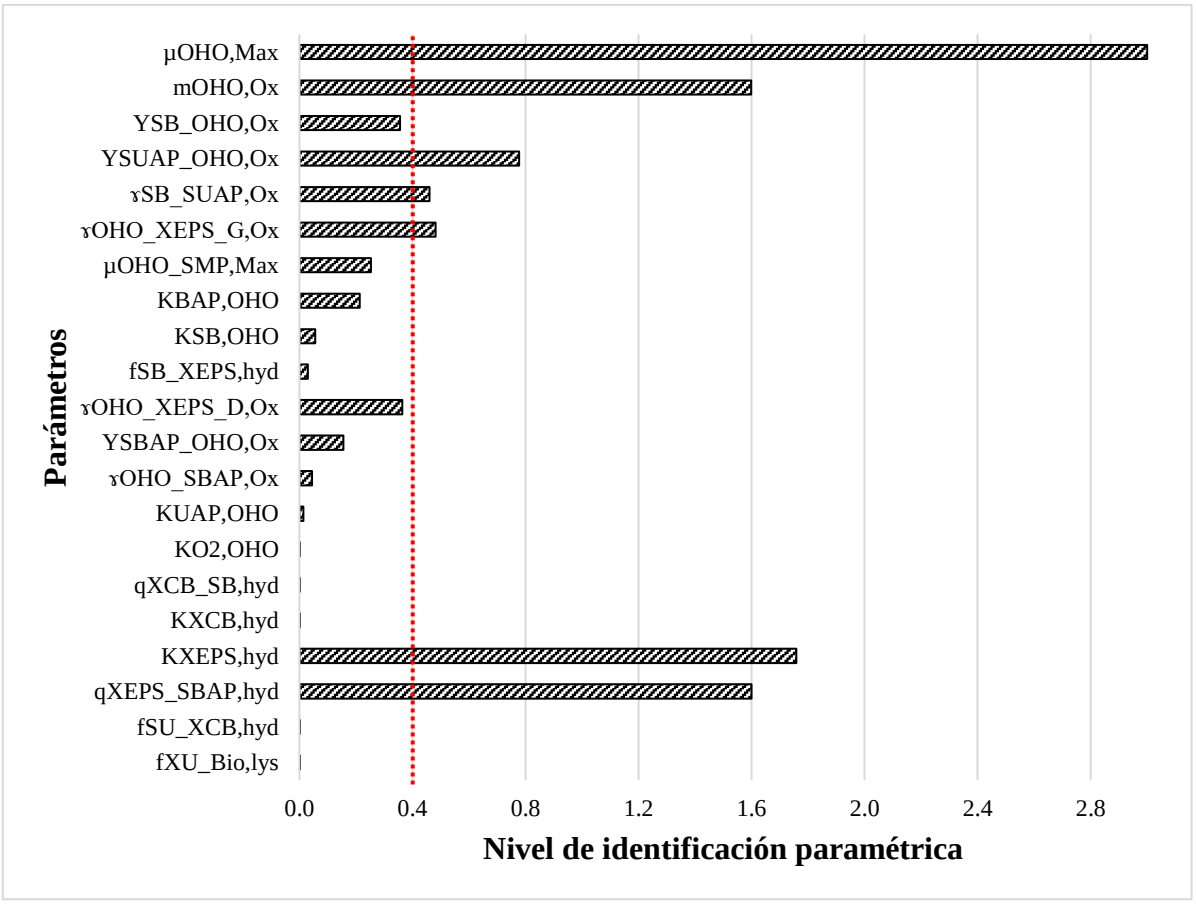


Fig. 4.10. Nivel de identificación paramétrica respecto a las SPE enlazadas para el modelo MBS1.

En la figura 4.08 se puede observar que de los parámetros estudiados solo 4 presentan un NIP mayor e igual a 0.4, mientras, que respecto a los SST (Fig. 4.09) y a las SPE enlazadas (Fig. 4.10) 5 y 7 parámetros respectivamente son mayores e iguales al umbral establecido, aunque hay que destacar que algunos de estos parámetros coinciden. En total 10 parámetros registraron un NIP mayor e igual que 0.4, al menos en una de las variables de respuesta estudiadas en este caso, los cuales fueron sometidos al proceso de calibración. De los 10 parámetros seleccionados, los coeficientes $Y_{SB_OHO,Ox}$ y $Y_{SUAP_OHO,Ox}$ se omitieron del subespacio de calibración, debido a que estos fueron determinados experimentalmente en este sistema por Zarragoitia-González [39]. Por otro lado, se incluyó en el subespacio de calibración el parámetro $\mu_{OHO_SMP,Max}$, ya que es un parámetro del cual existe poca información en cuanto a su valor real, pues este varía de un modelo a otro.

4.2.1.3. Ajuste de los parámetros

El ajuste se realizó empleando uno de los cuatro juegos experimentales disponibles (A). Los tres juegos de datos experimentales restantes (B, C y D) se emplearon en la validación del modelo MBS1. En la tabla 4.03 se muestran los resultados del proceso de calibración.

Tabla 4.03. Resultados del proceso de calibración de los coeficientes del modelo MBS1

No.	Parámetros	Rango	Valor	Unidad de medida
1	$\mu_{OHO,Max}$	2-6	2.07	d^{-1}
2	$\mu_{OHO_SMP,Max}$	0.01-2	0.34	d^{-1}
3	$f_{XU_Bio,lys}$	0.001-0.25	0.01	adimensional
4	$\gamma_{OHO_XEPS_D,Ox}$	0.01-0.1	0.08	$gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$
5	$\gamma_{OHO_XEPS_G,Ox}$	0.05-0.15	0.08	$gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$
6	$\gamma_{SB_SUAP,Ox}$	0.05-0.3	0.15	$gDQO_{SUAP}$ gDQO S_B^{-1}
7	$K_{XEPS,hyd}$	0.01-20	0.16	$gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$
8	$m_{OHO,Ox}$	0.05-0.74	0.62	d^{-1}
9	$q_{XEPS_SBAP,hyd}$	0.03-0.2	0.15	$gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$ d^{-1}

En la Fig. 4.11 se muestran una comparación de la DQO del sobrenadante, la concentración de SST en el interior del reactor y las SPE enlazadas del modelo con los datos experimentales correspondiente al experimento A. En este caso, el mayor error relativo medio se obtuvo para las SPE enlazadas, aunque en general, la tendencia descrita por el modelo está en correspondencia con los datos experimentales. Solo el error relativo medio de estimación obtenido para el caso de los SST (7.5%) fue mayor al obtenido por Zarragoitia-González [39] (3.7 %).

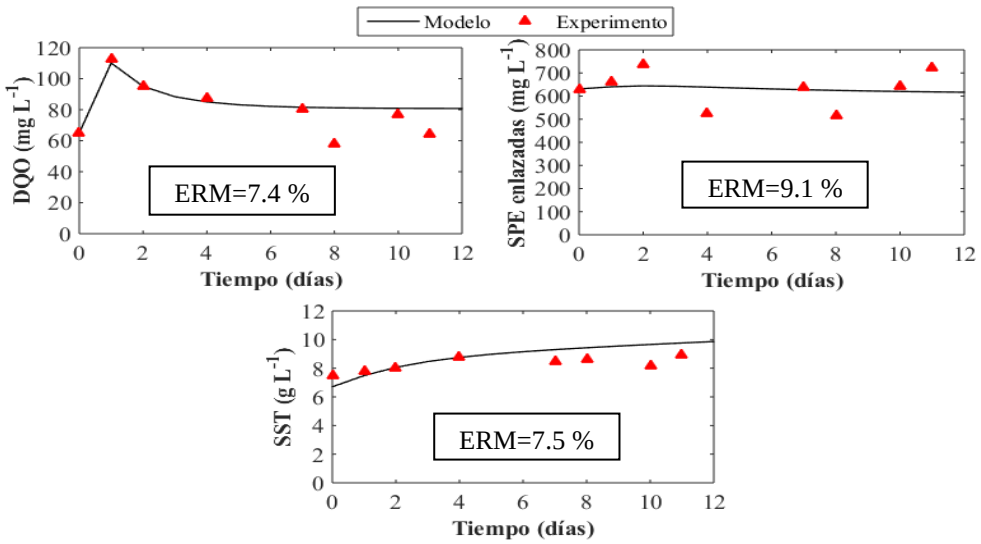


Fig. 4.11. Comparación de la DQO del sobrenadante, la concentración de SST en el interior del reactor y las SPE enlazadas del modelo MBS1 con los datos experimentales reportados por Zarragoitia-González [39] (Experimento A).

Una vez calibrado el modelo MBS1 se procedió a la validación del mismo, empleando los tres juegos de datos experimentales restantes (B, C y D). En las figuras 4.12, 4.13 y 4.14 se muestran los resultados gráficos correspondientes a la comparación de la DQO del sobrenadante, la concentración de SST en el interior del reactor y las SPE enlazadas del modelo MBS1 con los datos experimentales reportados por Zarragoitia-González [39]. Como se observa en la figura 4.12, el modelo logra describir de manera adecuada el comportamiento de las tres variables en estudio correspondiente al experimento B, con errores relativos medios de estimación inferiores a los obtenidos por Zarragoitia-González [39].

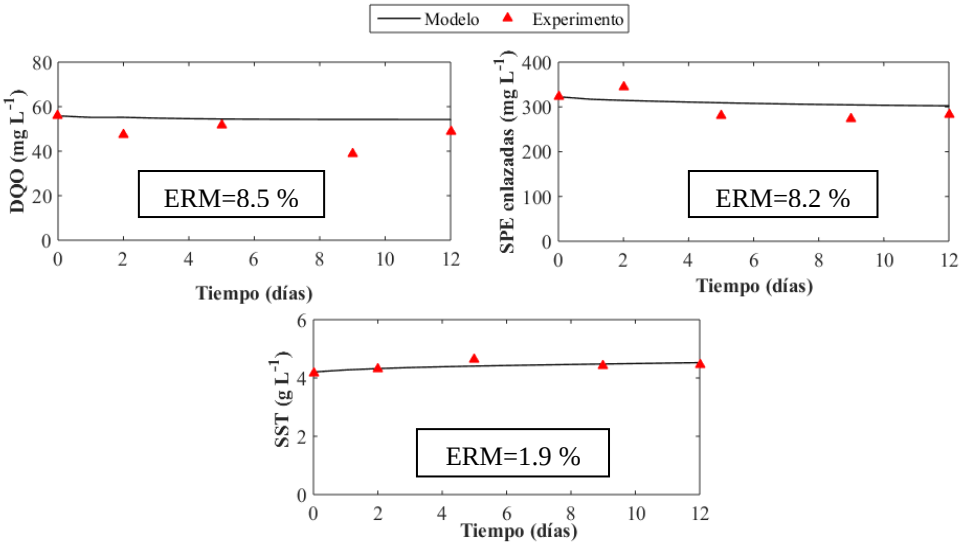


Fig. 4.12. Comparación de la DQO del sobrenadante, la concentración de SST en el interior del reactor y las SPE enlazadas del modelo MBS1 con los datos experimentales reportados por Zarragoitia-González [39] (Experimento B).

En la Fig. 4.13 se puede observar como el modelo subestima los valores de la DQO del sobrenadante, aunque la tendencia se describe de manera adecuada, mientras que el comportamiento de los SST se describe adecuadamente. Si bien para las SPE enlazadas se obtiene un error relativo de estimación bajo, el modelo sobreestima sus valores experimentales, con una tendencia errónea a partir de los ocho días en lo adelante.

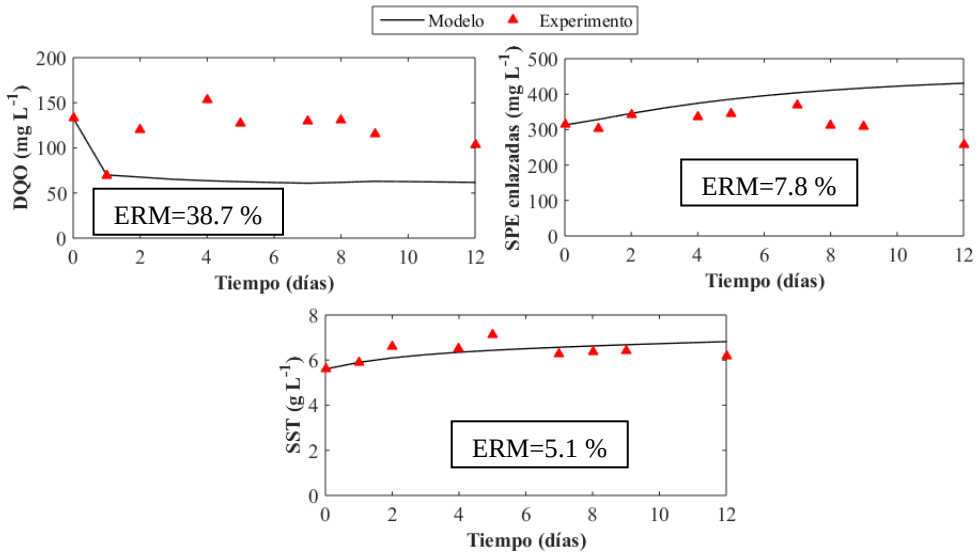


Fig. 4.13. Comparación de la DQO del sobrenadante, la concentración de SST en el interior del reactor y las SPE enlazadas del modelo MBS1 con los datos experimentales reportados por Zarragoitia-González [39] (Experimento C).

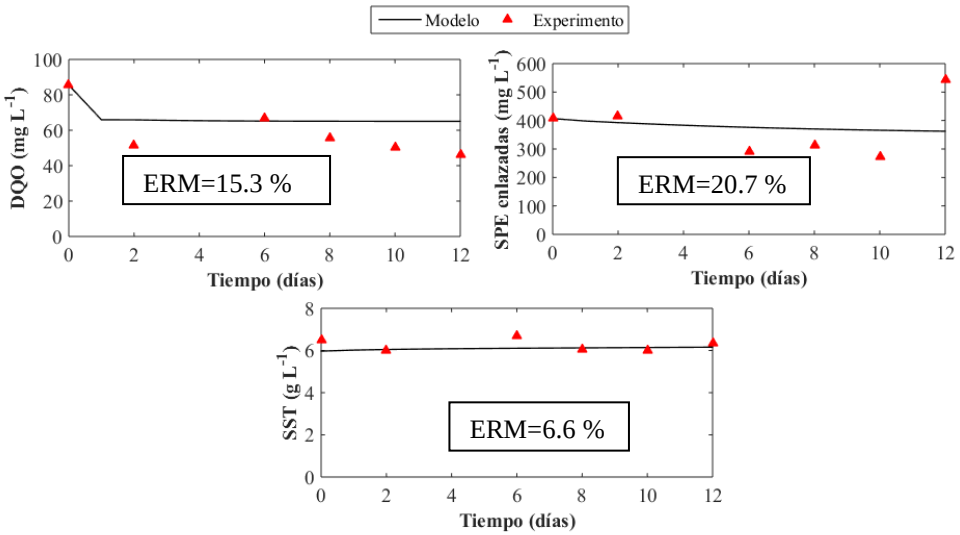


Fig. 4.14. Comparación de la DQO del sobrenadante, la concentración de SST en el interior del reactor y las SPE enlazadas del modelo MBS1 con los datos experimentales reportados por Zarragoitia-González [39] (Experimento D).

En la Fig. 4.14 se observa que el modelo sobrestima los valores de la DQO del sobrenadante, aunque el error relativo de estimación es casi la mitad del obtenido en el experimento C,

mientras que el comportamiento de los SST se reprodujo de manera correcta y con un error relativo de estimación bajo. En el caso de las SPE enlazadas, aunque el error relativo de estimación es mayor que el obtenido en el experimento C, hay que destacar que se logra describir el comportamiento de esta variable con una tendencia adecuada. En la tabla 4.04 se muestran los errores relativos de estimación de las variables estudiadas en el proceso de calibración y validación del modelo MBS1.

Tabla 4.04. Errores relativos de estimación de las variables estudiadas en el proceso de calibración y validación del modelo MBS1.

Variables	**Error relativo medio (%)**				**Error relativo medio**
	A	*B*	*C*	*D*	
DQO sobrenadante	7.4/29.3	8.5/25	38.7/48.0	15.3/17.7	17.5/30.0
SST	7.5/3.7	1.9/8.8	5.1/6.4	6.6/7.8	5.3/6.7
SPE enlazadas	9.1/34.6	8.2/31.1	7.8/15.9	20.7/33.3	11.4/28.7

Nota: Los valores de la derecha se corresponden con los errores obtenidos por Zarragoitia-González [39] y los de la izquierda con los de este estudio.

Hay que destacar que el nuevo modelo logra simular las mismas condiciones experimentales del sistema de Zarragoitia-González [39] con una mayor exactitud, obteniéndose el menor error relativo de estimación para los SST, y el mayor para la DQO del sobrenadante. De igual manera, el error relativo medio de estimación (12.2 %) de las SPE enlazadas del nuevo modelo es menos de la mitad del error relativo medio de estimación obtenido mediante el modelo propuesto por Zarragoitia-González [39] (28.7 %), lo que evidencia la validez del modelo de producción de SPE enlazadas propuesto por Janus y Ulanicki [94], que plantea que la producción de estas sustancias están asociadas tanto al crecimiento como al proceso de muerte celular.

Incluso cuando se han realizado una serie de consideraciones en el modelo utilizado, hay que destacar que la predicción del comportamiento de las SPE enlazadas es adecuado en casi la mayoría de los experimentos simulados, lo que demuestra la efectividad de la modelación del proceso de producción y degradación de las SPE enlazadas, de acuerdo con Janus y Ulanicki [94]. No obstante, hay que destacar la exclusión del modelo de la influencia de los microorganismos autótrofos, fundamentalmente en la concentración de sólidos suspendidos totales, y su influencia en el proceso de calibración. De igual manera, en la versión simplificada del modelo biológico se excluyó la influencia de la concentración de amonio en los procesos heterótrofos.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que la composición de la alimentación varía en el tiempo, y en este caso se asumió constante durante el intervalo de tiempo simulado. Otro aspecto que

se debe enfatizar es que este modelo eliminó los problemas de continuidad que existían en el modelo simplificado propuesto por Zarragoitia-González [39], e incluyó mejoras en cuanto a la teoría de formación de las SPE solubles y enlazadas. En general, hay que destacar que se lograron disminuir los errores de estimación del modelo mejorado en comparación con el modelo propuesto por Zarragoitia-González [39], cuando se comparan con los datos experimentales reportados por este autor, cumpliéndose de esta manera la hipótesis de partida de este trabajo, aunque los errores relativos de estimación siguen siendo grandes en algunos casos, y esto puede ser el resultado de trabajar con un modelo simplificado.

4.2.2. Datos experimentales del BMS piloto

4.2.2.1. Estudio de la cinética de degradación del sustrato fácilmente biodegradable y el material almacenado

En este estudio se trabajó con el modelo MBS2, el cual se empleó para la simulación de la degradación del acetato de sodio mediante pruebas respirométricas en condiciones aerobias, con el propósito de evaluar dos teorías cinéticas sobre el crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato:

M1: El material almacenado se utiliza exclusivamente cuando escasea el sustrato fácilmente biodegradable [44, 162, 182, 183]. En este caso se emplea la expresión de Monod que inhibe la utilización de material almacenado cuando existe suficiente sustrato fácilmente biodegradable disponible (K_{SB_OHO}/ K_{SB_OHO}+ S_B) (Tabla 4.05).

M2: El material almacenado se utiliza aun cuando existe sustrato fácilmente biodegradable disponible [46] (Tabla 4.05).

Tabla 4.05. Teorías de la cinética de degradación del sustrato fácilmente considerando el crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato

Expresiones de velocidad		**Teorías**	
		M1	**M2**
Almacenamiento	$f_{STO} q_{SB_Stor} M_{SO2,OHO} M_{SB,OHO} X_{OHO}$	*X*	*X*
Crecimiento a partir de S_B	$(1-f_{STO}) \mu_{OHO,Max} M_{SO2,OHO} M_{SNHx,OHO} M_{SB,OHO} X_{OHO}$	*X*	*X*
Crecimiento a partir de $X_{OHO,Stor}$	$\mu_{OHO,Max} M_{SO2,OHO} M_{SNHx,OHO} M_{Stor,OHO} X_{OHO}$		*X*
	$\mu_{OHO,Max} M_{SO2,OHO} M_{SNHx,OHO} M_{Stor,OHO} M'_{SB,OHO} X_{OHO}$	*X*	

Para la calibración y simulación del modelo MBS2 se emplearon los valores de la velocidad de respiración endógena reportados en el modelo ASM3 [166]. La estimación de la concentración

inicial de microorganismos heterótrofos se realizó teniendo en cuenta la expresión que describe la tasa de respiración endógena:

$$OUR_{end(0)} = -(1 - f_{XU_Bio,lys})X_{OHO(0)} \quad \text{(Ec. 4.01)}$$

En este caso, como se contaba con los valores de la tasa de respiración de los experimentos desarrollados, solo se calibraron los coeficientes estequiométricos y las velocidades correspondientes a la utilización del sustrato fácilmente biodegradable (almacenamiento y crecimiento de la biomasa). Los restantes coeficientes se fijaron en los valores reportados por Gujer *et al.* [166]. En la tabla 4.06 se muestra el rango de variación de los parámetros y los resultados del proceso de calibración para las diferentes teorías de degradación propuestas.

Tabla 4.06. Resultados del proceso de calibración del modelo MBS2 para las dos teorías propuestas

Tipo	Símbolo	Rango	Teorías		Unidad de medida
			M1	M2	
Parámetros estequiométricos	$Y_{SB_OHO,Ox}$	0.50-0.68	0.62	0.65	$gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$
	$Y_{SB_Stor,Ox}$	0.80-0.86	0.80	0.85	$gDQO_{XOHO,Stor}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$
	$Y_{Stor_OHO,Ox}$	0.50-0.68	0.66	0.66	$gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{XOHO,Stor})^{-1}$
	f_{STO}	0.25-1.00	0.66	0.60	$gDQO_{SSTO}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$
	i_{N_XU}	0.01-0.02	0.01	0.02	gN $(gDQO_{XU})^{-1}$
Parámetros cinéticos	q_{SB_Stor}	1-5	1.45	1.55	$gDQO_{XOHO_Stor}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$ d^{-1}
	$\mu_{OHO,Max}$	1-6	2.11	2.03	d^{-1}
	K_{SB_OHO}	0.20-20	0.65	0.53	$mgDQO_{SB}$ L^{-1}
	K_{Stor_OHO}	0.001-1	0.40	0.13	$gDQO_{XOHO,Stor}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$
	K_{NHx_OHO}	0.01-0.05	0.05	0.04	mgN_{SNHx} L^{-1}
ERM de estimación de la calibración (103 mgDQO L^{-1})			7.1	4.5	%
ERM de estimación de la validación (176 mgDQO L^{-1})			9.3	6.1	%

La velocidad de almacenamiento ($q_{SB,Stor}$) obtenida para todas las teorías cinéticas de degradación del sustrato fácilmente biodegradable están por debajo de los valores reportados por Henze [32] en el modelo ASM3, mientras que la velocidad de crecimiento de los microorganismos ($\mu_{OHO,Max}$) son similares a los valores reportados por el autor antes mencionado. Incluso, cuando no se aprecian diferencias numéricas significativas en los parámetros estequiométricos, es importante tener en cuenta la influencia de estos en el modelo, ya que pequeñas variaciones de estos parámetros pueden conducir a variaciones significativas en las variables de salida del modelo.

La Fig. 4.15 muestra el comportamiento de la tasa de respiración con la calibración del modelo para las dos teorías de la cinética de degradación del sustrato fácilmente biodegradable considerando el crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato.

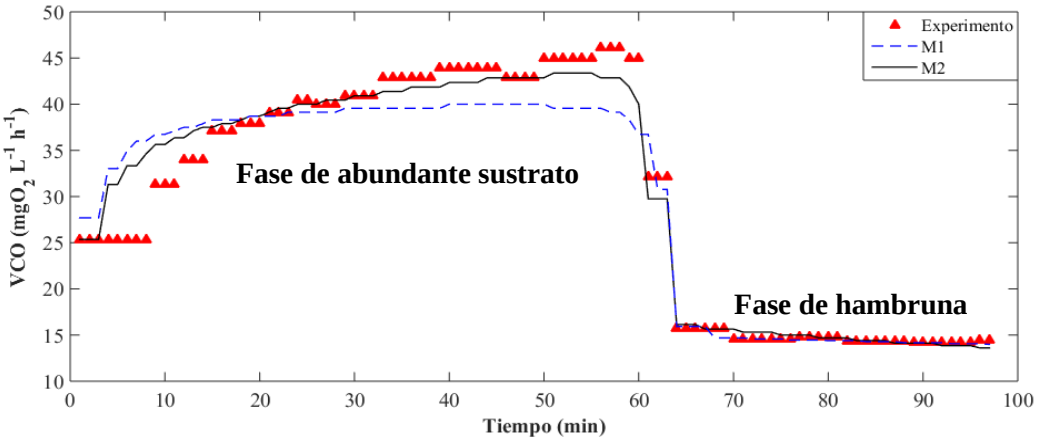


Fig. 4.15. Calibración del modelo MBS2 para las dos teorías de la cinética de degradación del sustrato fácilmente biodegradable considerando el crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato (103 mgDQO L^{-1} de acetato de sodio).

El menor ERM de estimación se obtuvo para la teoría M2 con un valor de 4.5 %. En el caso de la teoría M1 se observa una subestimación por el modelo de los valores de VCO, la cual es más acentuada en el período de abundante sustrato fácilmente biodegradable. Durante el período de hambruna, donde no existe sustrato fácilmente biodegradable disponible se consume el material almacenado. La Fig. 4.16 muestra la validación del modelo para las dos teorías de la cinética de degradación del sustrato fácilmente biodegradable considerando el crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato, empleando los resultados obtenidos previamente en el proceso de calibración (Tabla 4.06).

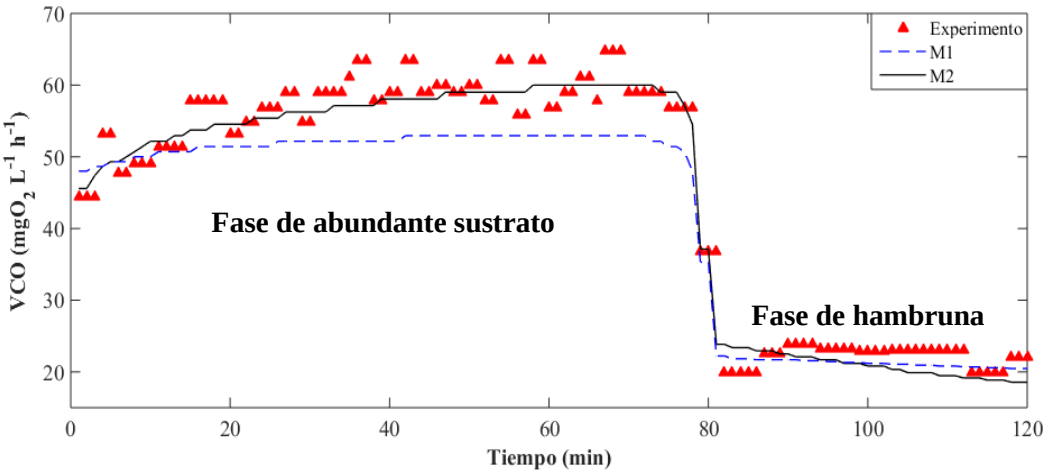


Fig. 4.16. Validación del modelo MBS2 para las dos teorías de la cinética de degradación del sustrato fácilmente biodegradable considerando el crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato (176 mgDQO L^{-1} de acetato de sodio).

Contrario a Fan *et al.* [46] y Sin *et al.* [162], para la validación se empleó un valor de DQO diferente al empleado en la calibración. Estos autores realizaron la validación de su modelo con un pulso doble de acetato de sodio con una misma DQO, lo cual puede estar asociado al hecho de que generalmente, para la simulación de estos sistemas, se trabaja con la DQO media de la alimentación. Sin embargo, la DQO de la alimentación cambia regularmente, y puede estar influenciada por las lluvias, en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Por tanto, es importante conocer el espacio de validez de dicho modelo, para saber cuándo el modelo debe recalibrarse ante una variación de los parámetros de entrada del sistema. De manera similar al proceso de calibración, en la validación la teoría M2 resultó ser la mejor teoría con un ERM de estimación de 6.1 % seguido por la teoría M1, la cual mostró una subestimación de los valores de VCO durante la fase de abundante sustrato, no siendo así para la fase de hambruna, donde todos los modelos lograron ajustar adecuadamente los perfiles de VCO.

En este caso, los valores de los parámetros calibrados permitieron simular adecuadamente el perfil de VCO para una concentración diferente de acetato de sodio (176 mgDQO L^{-1}). Por otro lado, de acuerdo a los resultados obtenidos en este estudio, parece ser que el crecimiento de los microorganismos basado en acetato y en material almacenado ocurren simultáneamente, y una vez que el acetato se agota, el crecimiento de los microorganismos basado en material almacenado continúa. Este mecanismo de utilización o degradación del sustrato fácilmente biodegradable resulta más viable desde el punto de vista energético, con una disminución en el rendimiento de la producción de microorganismos.

Es importante notar, cómo para el proceso de calibración al principio de la fase de abundante sustrato hay una sobreestimación de los valores de VCO, alcanzando un ERM de estimación para los primeros 20 minutos de 11.4%, mientras que para la validación no se observan diferencias significativas en este mismo período.

Las Figs. 4.17 y 4.18 muestran la tasa de respiración (A) y el comportamiento de la DQO (B) para los procesos individuales durante la degradación del acetato empleando la teoría M2 para la calibración y validación respectivamente. En estas se puede observar que las predicciones del modelo están en correspondencia con las suposiciones tenidas en cuenta en el mismo: crecimiento de los microorganismos basado en sustrato fácilmente biodegradable y en el material almacenado y almacenamiento simultáneo de sustrato durante la fase de abundante sustrato y el crecimiento de los microorganismos basado en material almacenado durante la fase de hambruna. En ambos experimentos el material almacenado no se consume totalmente

en el intervalo de tiempo estudiado, lo que significa que una parte del material almacenado queda disponible para los microorganismos.

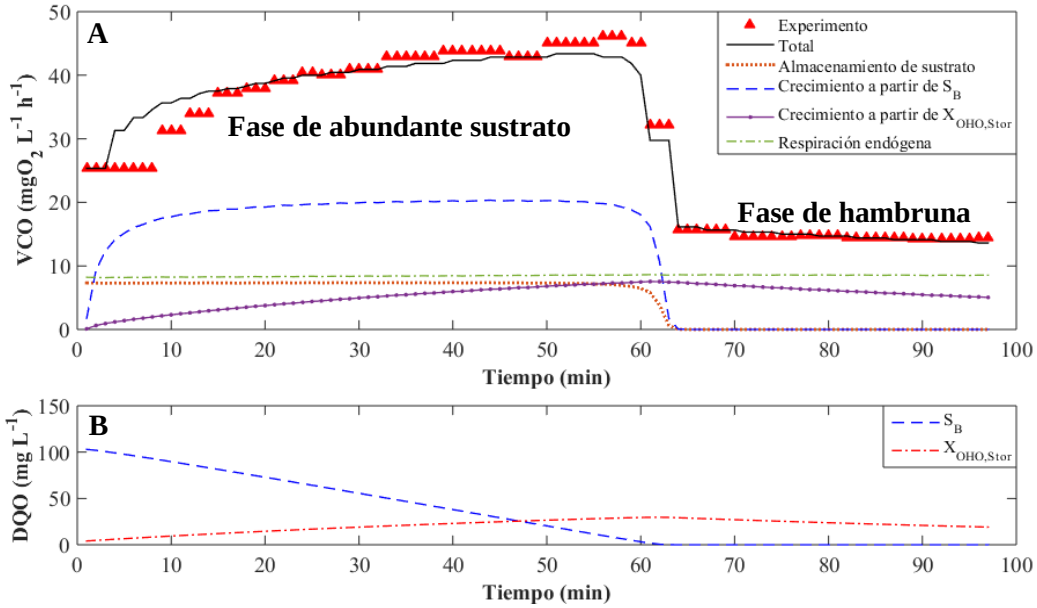


Fig. 4.17. La tasa de respiración (A) y el comportamiento del sustrato expresado como la DQO (B) para los procesos individuales durante la degradación del acetato empleando la teoría M2 en el proceso de calibración del modelo MBS2 (103 mgDQO L^{-1}).

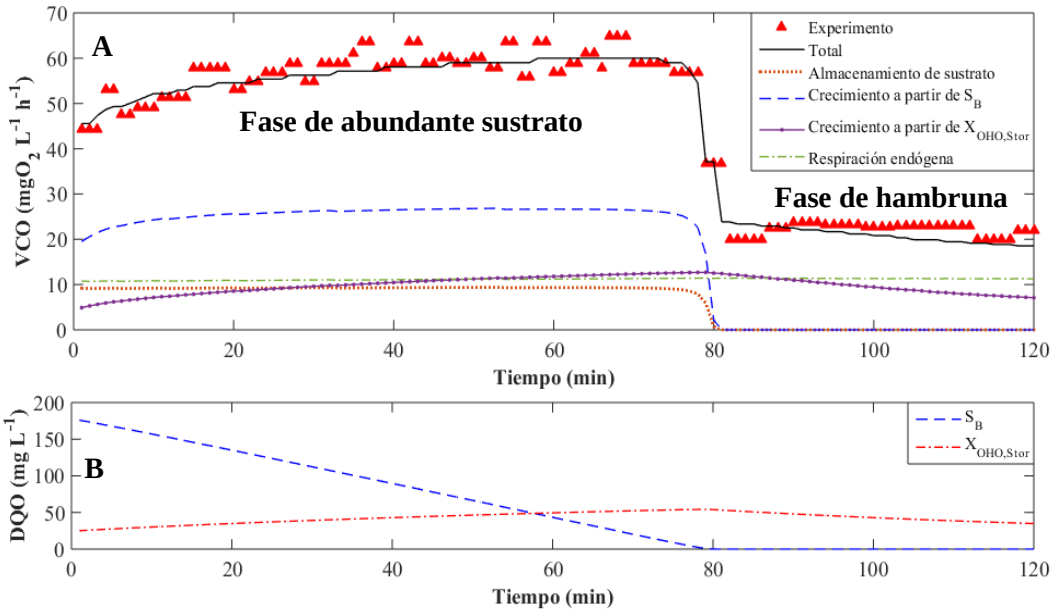


Fig. 4.18. La tasa de respiración (A) y el comportamiento del sustrato expresado como la DQO (B) para los procesos individuales durante la degradación del acetato empleando la teoría M2 en el proceso de validación del modelo MBS2 (176 mgDQO L^{-1}).

En las Figs. 4.17A y 4.18A se observa como el oxígeno empleado en el crecimiento de los microorganismos a partir de acetato es mayor que el oxígeno consumido en el crecimiento de los microorganismos a partir de material almacenado, lo cual está en correspondencia a lo obtenido por Fan *et al.* [46]. Se observan además bajos valores de VCO para la degradación

del material almacenado, lo que explica la cola de VCO al final de cada experimento, donde ya no existe acetato disponible, y solo hay material almacenado, el cual se emplea en el crecimiento de los microorganismos y en la producción de energía.

4.2.2.2. Fraccionamiento de la DQO del residual de entrada teniendo en cuenta el crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato

Varios son los métodos que se emplean para el fraccionamiento de la DQO del residual de entrada para la simulación del proceso de degradación, los cuales generalmente se basan en pruebas respirométricas. Estas pruebas combinan la modelación con la experimentación, y por lo general, los subprocesos se estudian en sistemas aislados. Por ejemplo: los sustratos fácilmente y lentamente biodegradables se determinan por medio de pruebas respirométricas, donde se inhibe la actividad de la biomasa autótrofa [184].

En los últimos años el fenómeno de crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato ha sido estudiado por muchos autores empleando una modificación del modelo ASM3 [44-46, 85, 182, 185-188]. Sin embargo, actualmente no existe un procedimiento estándar para la determinación de S_B y XC_B que considere el fenómeno del crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato. Por esta razón, en el presente trabajo se realizó el fraccionamiento de la DQO del residual de entrada combinando las pruebas respirométricas con los métodos espectrofotométricos y la modelación matemática. La Fig. 4.19 muestra el procedimiento seguido para la determinación del consumo de oxígeno para la degradación de S_B y XC_B, teniendo en cuenta el crecimiento y almacenamiento simultáneo del sustrato.

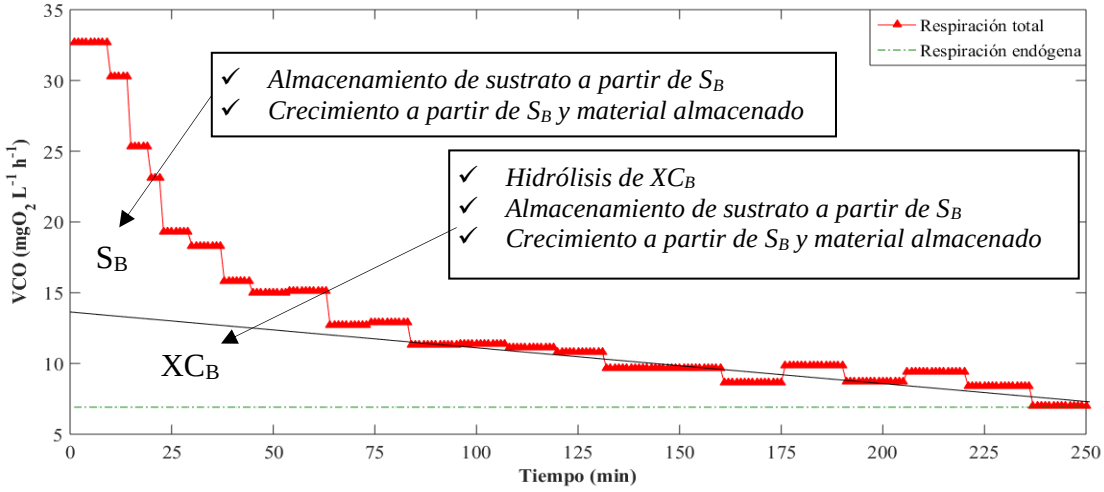


Fig. 4.19. Determinación del consumo de oxígeno durante la degradación de S_B y XC_B teniendo en cuenta el crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato.

Para la separación de las áreas correspondientes al consumo de oxígeno durante la degradación de S_B y XC_B se empleó el método gráfico propuesto por Vanrolleghem *et al.* [167] y se modificaron las expresiones utilizadas para el cálculo de estas fracciones, teniendo en cuenta el fenómeno de crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato.

De manera similar a lo realizado por Jiang *et al.* [189], se trazó una línea recta extendida que ajustó la última parte de la cola del respirograma (entre 84-250 minutos) para diferenciar S_B y XC_B. Esto permitió calcular el oxígeno utilizado para la degradación de S_B a partir del área comprendida entre la curva de la tasa de respiración y la línea recta extendida (0-84 minutos), mientras que para XC_B se calculó a partir del área comprendida entre la línea recta extendida (0-84 minutos) y la línea de respiración endógena más el área comprendida entre la curva de la tasa de respiración y la línea de respiración endógena (84-250 minutos).

Observe que, en este caso, las áreas S_B y XC_B se determinaron usando el método gráfico propuesto por Vanrolleghem *et al.* [167], sin embargo, las expresiones para la determinación de las fracciones antes mencionadas se modificaron, incluyendo el proceso de crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato.

En la Fig. 4.19, el área que corresponde a la degradación del sustrato fácilmente biodegradable presenta una pequeña cola al final de la degradación, diferente de un sistema en el que no se produce el almacenamiento del sustrato. Mientras que el área XC_B es muy similar a los sistemas en los que no ocurre este fenómeno: aparece una cola una vez que se agotó la S_B, pero en este caso esta cola no solo está asociada a la baja tasa de degradación de S_B como resultado de la hidrólisis de XC_B, sino también a otros procesos tales como: el almacenamiento de sustrato y la degradación del material almacenado. De acuerdo con esto y teniendo en cuenta la estequiometría del sustrato fácilmente biodegradable (Fig. 1.04), se pueden llevar a cabo los siguientes balances de consumo de oxígeno para los procesos individuales:

$$XC_B = \frac{V_r+V_l}{V_r\left(1-Y_{SB_OHO,Ox}+f_{STO}Y_{SB_OHO,Ox}-f_{STO}Y_{SB_Stor,Ox}Y_{Stor_OHO,Ox}\right)}\Delta O_{2_XCB} \qquad \text{(Ec. 4.02)}$$

Mientras que la concentración del sustrato fácilmente biodegradable se puede estimar empleando la expresión 4.03:

$$S_B = \frac{V_r+V_l}{V_r\left(1-Y_{SB_OHO,Ox}+f_{STO}Y_{SB_OHO,Ox}-f_{STO}Y_{SB_Stor,Ox}Y_{Stor_OHO,Ox}\right)}\Delta O_{2_SB} \qquad \text{(Ec. 4.03)}$$

Es importante destacar que, en este caso, la delimitación del área de consumo de oxígeno correspondiente al sustrato fácilmente biodegradable se extiende un poco más abarcando una pequeña cola al final de la degradación correspondiente al consumo de oxígeno relacionado

con la utilización del sustrato almacenado inicialmente. En este caso, para la estimación de los sustratos fácilmente y lentamente biodegradables se emplearon los valores de los parámetros estequiométricos obtenidos durante el proceso de calibración (f_{STO}, $Y_{SB_OHO,Ox}$, $Y_{SB_Stor,Ox}$ y $Y_{Stor_OHO,Ox}$), empleando acetato de sodio como materia carbonada. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.07.

Tabla 4.07. Fraccionamiento de la DQO contenida en el agua residual de entrada de Purpan teniendo en cuenta el crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato.

Muestras	**S_B (mgDQO L^{-1})**	**XC_B (mgDQO L^{-1})**	**S_U (mgDQO L^{-1})**	**X_U (mgDQO L^{-1})**
1	79	121	29	239
2	72	205	18	153
3	51	124	29	338
Media	*67±14.6*	*150±47.7*	*25±6.4*	*243±92.6*

En la tabla 4.07 se puede observar que la mayor parte de la DQO del agua residual está compuesta por materia no biodegradable. Los mayores valores de DQO biodegradable se corresponden con el sustrato lentamente biodegradable. Estos resultados están en correspondencia con la complejidad del agua residual estudiada, y no se observan diferencias significativas con respecto a los resultados obtenidos mediante el procedimiento empleado en el modelo ASM1 (Tabla 4.01).

4.2.2.3. Simulación del proceso de degradación del agua residual hospitalaria

Para la simulación del proceso de degradación del agua residual hospitalaria se empleó el modelo MBS3 que tiene en cuenta la degradación de la materia carbonada en condiciones aerobias, así como también el fenómeno de almacenamiento de sustrato. Este modelo simplificado se desarrolló adicionándole el proceso de hidrólisis del sustrato lentamente biodegradable al modelo MBS2 empleado para la simulación de la degradación del acetato (Tabla 3.01). Una vez desarrollado el modelo, se evaluaron los valores de los coeficientes estequiométricos y cinéticos obtenidos para el acetato, tomando el valor estándar de la tasa de hidrólisis del sustrato lentamente biodegradable reportado por Henze [32] (3 $gDQO_{XCB}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$ d^{-1}). En el anexo 14, se muestran los resultados gráficos correspondientes a la evaluación de estas condiciones para la degradación de 500 mL de agua residual de entrada con una DQO de 468 mg L^{-1}. En este caso, el modelo no logró describir adecuadamente el comportamiento de la VCO durante la degradación del volumen de agua residual hospitalaria estudiada, obteniéndose un ERM de estimación de 47.7 %.

Por tanto, los resultados obtenidos durante la calibración del modelo MBS2 empleando acetato como fuente de carbono no son válidos para la simulación de la degradación del agua residual hospitalaria. De acuerdo con esto, se puede suponer que la estequiometría y la cinética de degradación de los microorganismos están influenciadas por el tipo de sustrato utilizado, y más en este caso, cuando existe una gran variedad de compuestos presentes en el agua, fundamentalmente fármacos [60]. Por esta razón, se procedió a la calibración del modelo MBS3 empleando como sustrato el agua residual hospitalaria. En este caso se fijaron los valores de los coeficientes estequiométricos obtenidos para el modelo MBS2, teniendo en cuenta que estos parámetros se determinan experimentalmente a partir de pruebas respirométricas, empleando acetato de sodio como sustrato, mientras que los coeficientes cinéticos fueron calibrados. En la tabla 4.08 se muestran los resultados del proceso de calibración y validación del modelo MBS3 empleando 500 mL de agua residual hospitalaria correspondientes a las muestras 1 y 2 de la tabla 4.07 respectivamente.

Tabla 4.08. Resultados numéricos obtenidos durante el proceso de calibración y validación del modelo MBS3 empleando agua residual hospitalaria.

Tipo	Símbolo	Rango	Valor	Unidad
Parámetros cinéticos	q_{SB_Stor}	1-15	7.08	$gDQO_{XOHO_Stor}\ (gDQO_{XOHO})^{-1}\ d^{-1}$
	$q_{XCB_SB,hyd}$	1-5	3	$gDQO_{XCB}\ (gDQO_{XOHO})^{-1}\ d^{-1}$
	K_{XCB_hyd}	1-8	0.39	$gDQO_{XCB}\ (gDQO_{XOHO})^{-1}$
	$\mu_{OHO,Max}$	1-15	2	d^{-1}
	K_{SB_OHO}	0.20-20	19.89	$mgDQO_{SB}\ L^{-1}$
	K_{Stor_OHO}	0.001-1	0.059	$gDQO_{XOHO,Stor}\ (gDQOX_{OHO})^{-1}$
	K_{NHx_OHO}	0.01-0.05	0.01	$mgN_{SNHx}\ L^{-1}$
ERM de estimación para la calibración (468 mgDQO L^{-1})			5.6	%
ERM de estimación para la validación (448 mgDQO L^{-1})			6.8	%

En las Figs. 4.20 y 4.21 se muestra la tasa de respiración y el comportamiento del sustrato expresado como DQO para los procesos individuales correspondientes a los procesos de calibración y validación respectivamente. Por otro lado, hay que aclarar que, en este caso, para el cálculo solo se tomaron los primeros 250 minutos de la respirometría, con el propósito de acelerar el cálculo, y es por esta razón que cuando se analizan las Figs. 4.20B y 4.21B se puede observar que al final de los respirogramas todavía existe sustrato lentamente biodegradable y material almacenado sin degradar.

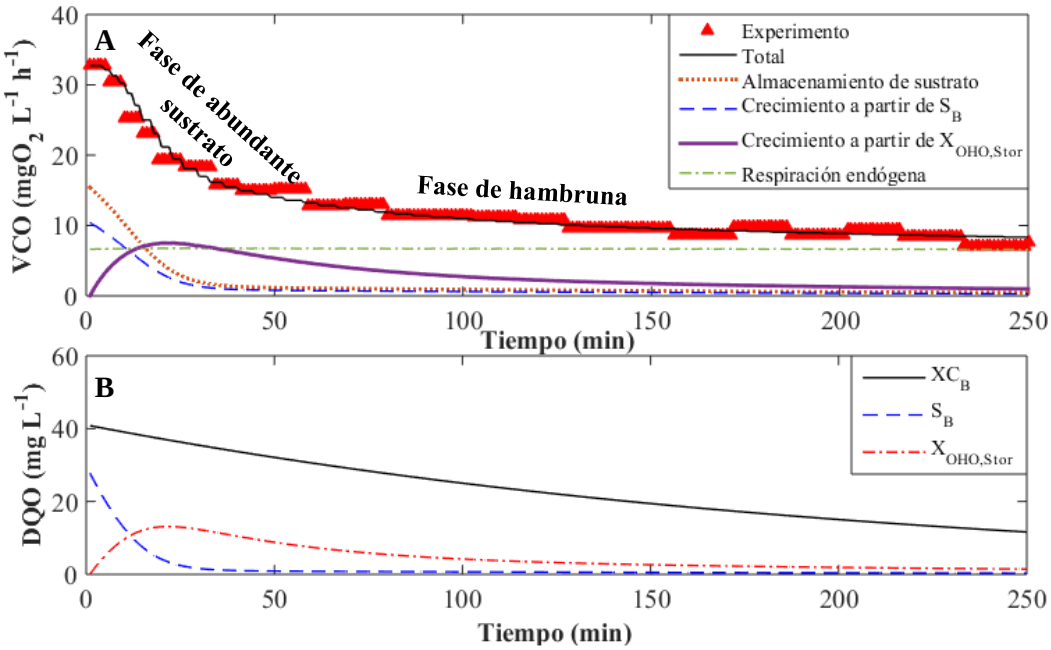


Fig. 4.20. La tasa de respiración (A) y el comportamiento del sustrato expresado como la DQO (B) para los procesos individuales durante la degradación de 500 mL de agua residual hospitalaria empleando la teoría M2 en el proceso de calibración del modelo MBS3 (468 mgDQO L^{-1}).

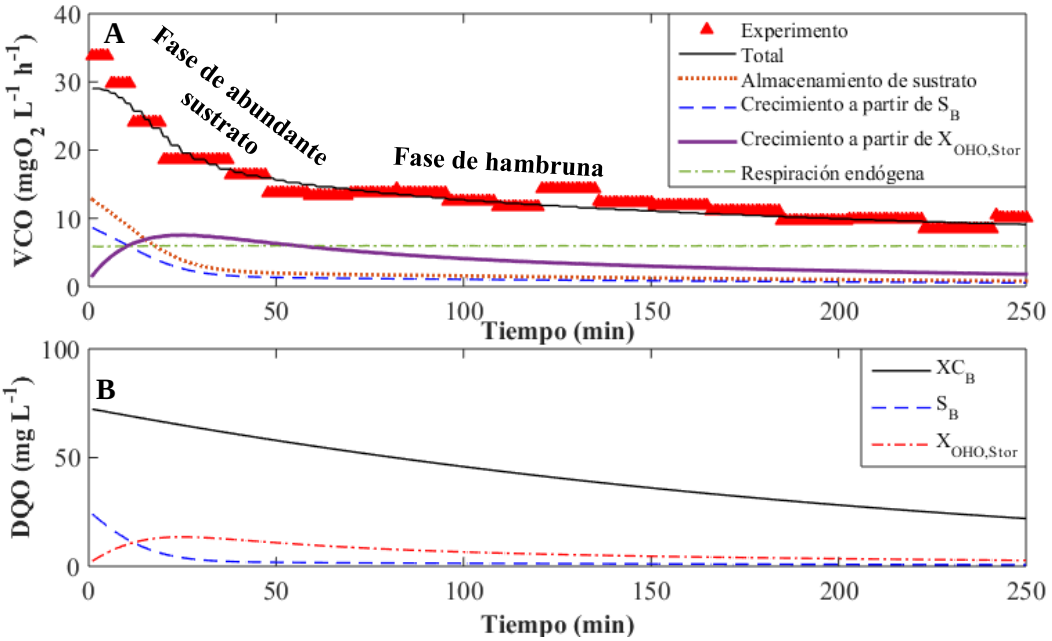


Fig. 4.21. La tasa de respiración (A) y el comportamiento del sustrato expresado como la DQO (B) para los procesos individuales durante la degradación de 500 mL de agua residual hospitalaria empleando la teoría M2 en el proceso de validación del modelo MBS3 (448 mgDQO L^{-1}).

Ver versión en inglés de parte de los epígrafes (4.2.2.1, 4.2.2.2 y 4.2.2.3) en el anexo 16 (**Stoichiometry and kinetics of hospital wastewater treatment in a submerged membrane bioreactor**).

4.2.2.4. Sensibilidad paramétrica del modelo biológico global

Análogamente a lo realizado para el modelo MBS1, se determinaron los parámetros más influyentes del modelo biológico global (Tabla 3.01), teniendo en cuenta la teoría cinética M2 que considera que el material almacenado se utiliza aun cuando existe sustrato fácilmente biodegradable disponible [46]. En la Fig. 4.22 se muestran los resultados de este estudio.

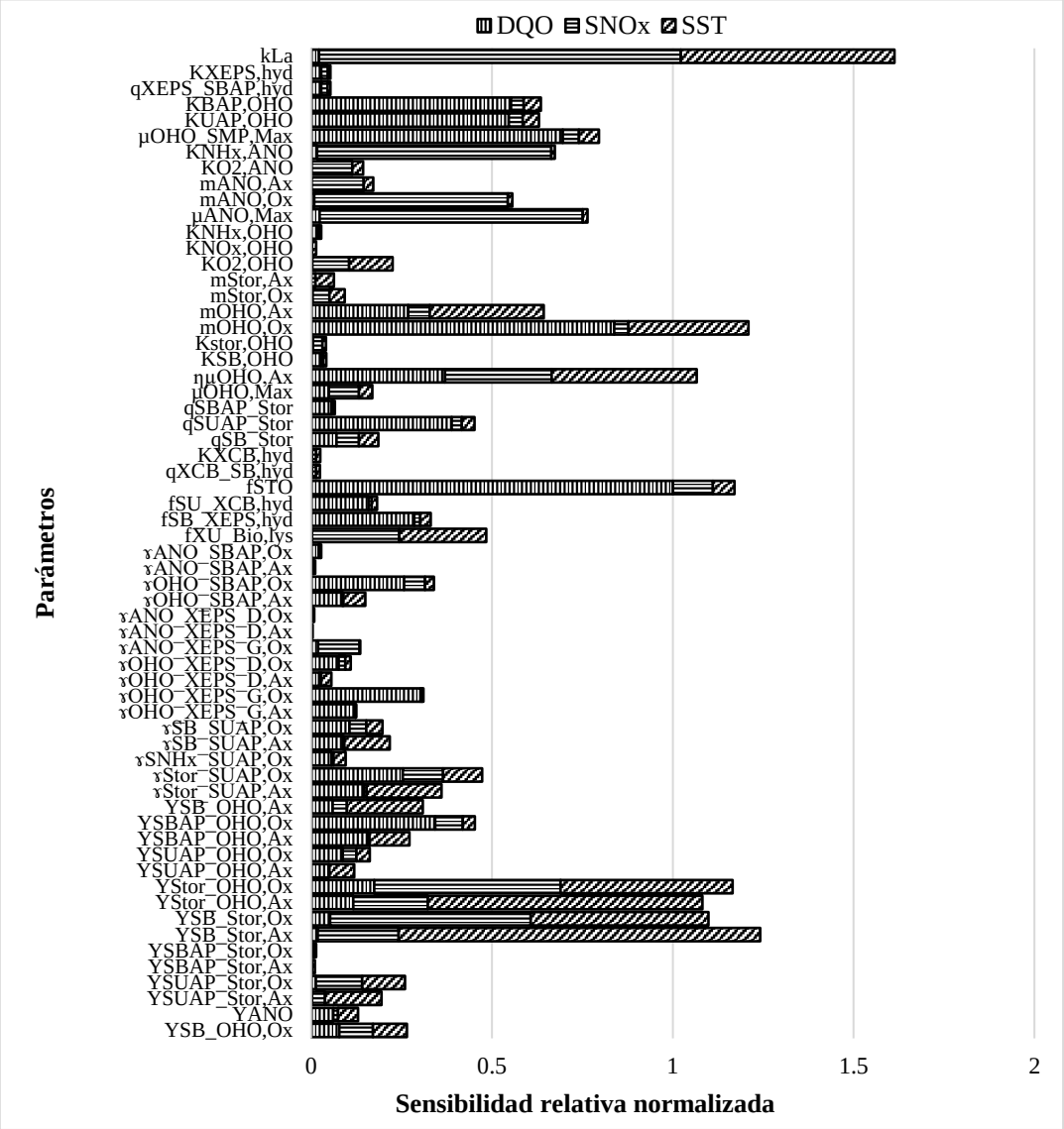


Fig. 4.22. Sensibilidad relativa normalizada para el caso del modelo biológico global.

En este caso se emplearon todos los parámetros estequiométricos y cinéticos del modelo, los cuales se variaron en un 10 % de su valor estándar, reportado en la literatura [32], y se tomaron como variables de respuesta la DQO, S_{NOx} y los SST. En la figura 4.22 se puede observar que existe un mayor porciento de coeficientes cinéticos que de estequiométricos entre los parámetros más influyentes del modelo, los cuales presentan un mayor grado de incertidumbre en su determinación que los parámetros estequiométricos. Desde el punto de vista de la

calibración esto implica que en este caso los parámetros cinéticos tengan una mayor probabilidad de ser calibrados de acuerdo al procedimiento de identificación paramétrica utilizado previamente para la calibración del modelo MBS1.

4.2.2.5. Identificación de los parámetros del modelo biológico global a calibrar

La identificación paramétrica se realizó de acuerdo a la metodología empleada anteriormente en este trabajo para el caso del modelo MBS1 empleado para la simulación de los datos experimentales reportados por Zarragoitia-González [39]. En la Fig. 4.23 se puede observar el NIP de los diferentes parámetros del modelo respecto a la DQO.

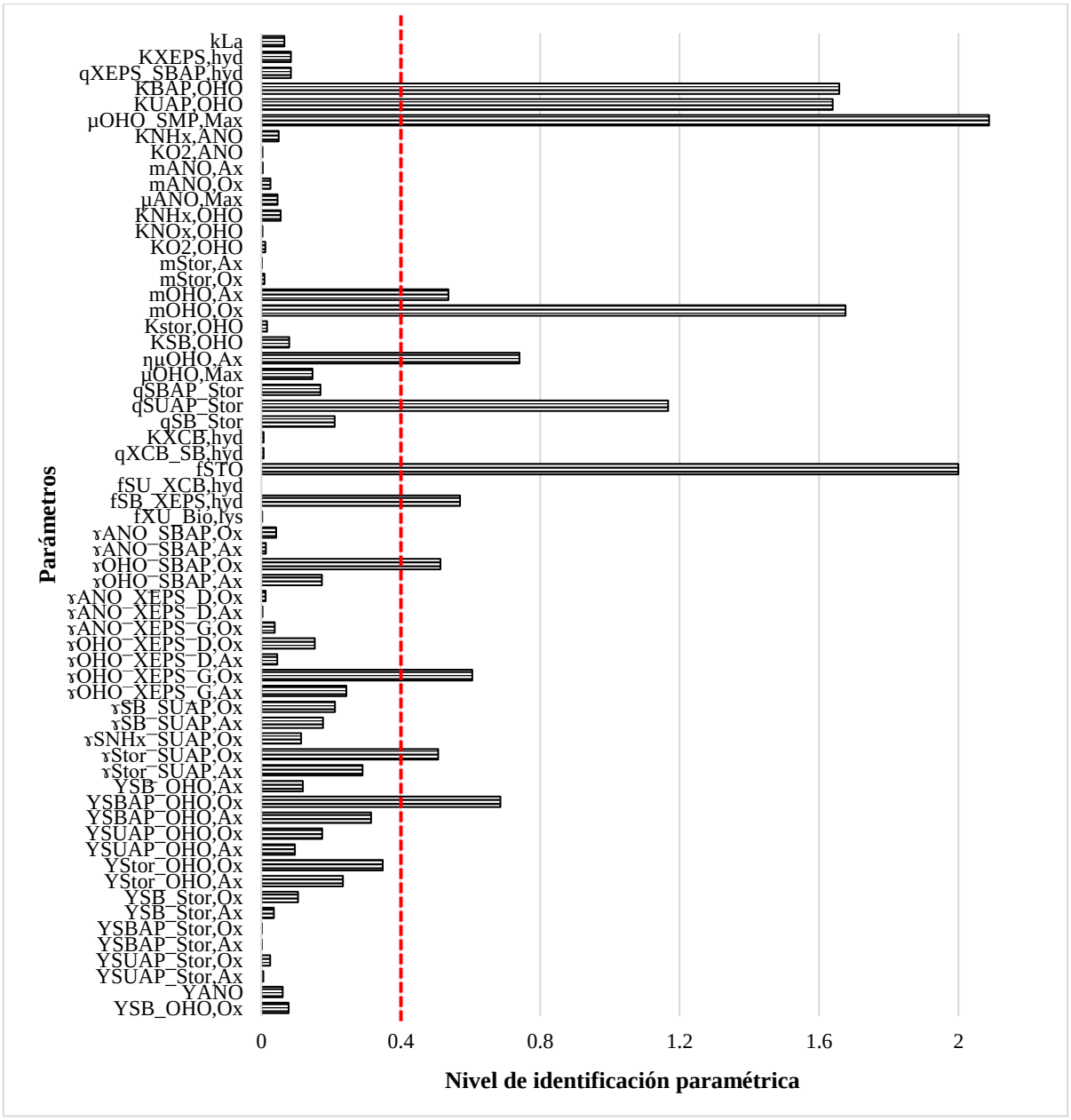


Fig. 4.23. Nivel de identificación paramétrica respecto a la DQO para el caso del modelo biológico global.

La línea roja discontinua muestra el umbral del NIP para la selección de los parámetros a calibrar, que en este caso es 0.4, donde solo 13 parámetros de los 62 estudiados están por encima de este valor, y constituyen los parámetros a tener en cuenta durante el proceso de calibración. Los resultados numéricos correspondientes al proceso de identificación paramétrica se muestran en el anexo 15. De manera similar se procedió para el caso del NIP respecto al S_{NOx} y a los SST (Figs. 4.24 y 4.25).

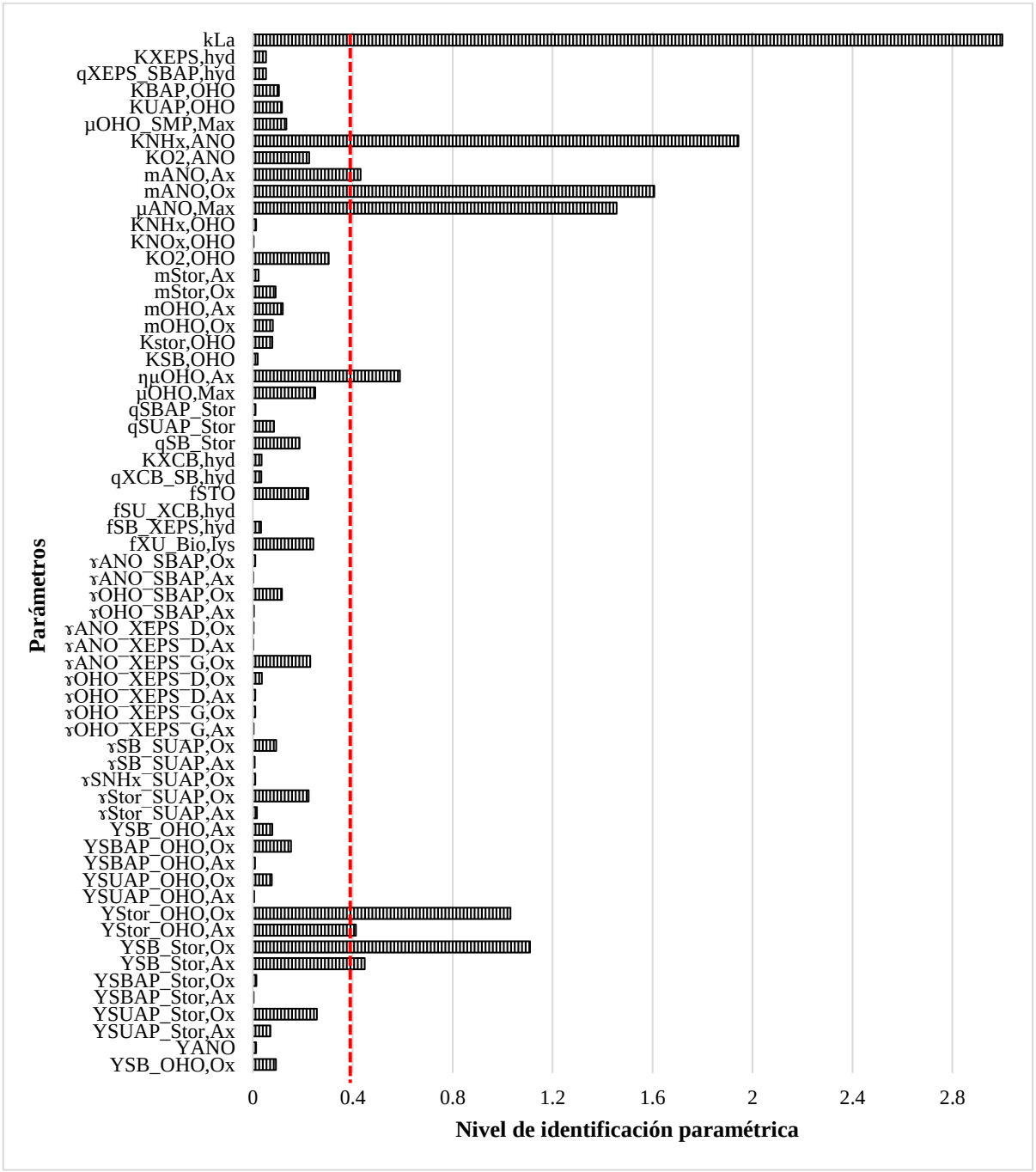


Fig. 4.24. Nivel de identificación paramétrica respecto a S_{NOx} para el caso del modelo biológico global.

Para el caso de la Fig. 4.24, solo 10 parámetros de los estudiados están por encima del umbral, donde solamente el $\eta_{\mu OHO,Ax}$ está entre los parámetros que resultaron significativos con respecto a la DQO.

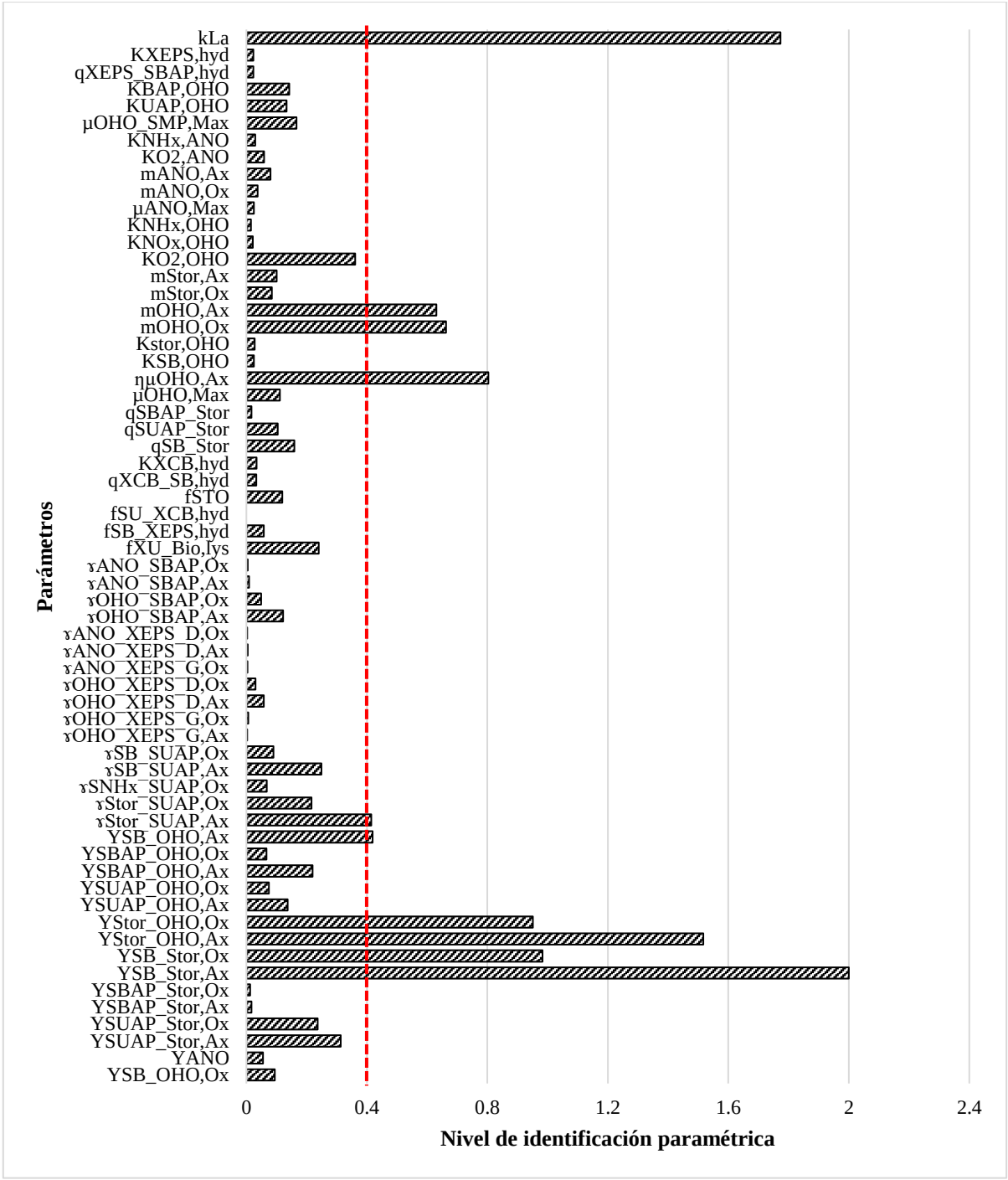


Fig. 4.25. Nivel de identificación paramétrica respecto a SST para el caso del modelo biológico global.

Cuando se analiza la Fig. 4.25, la cual muestra el NIP respecto a los SST, se puede constatar que en este caso 10 parámetros sobrepasan el valor umbral establecido, donde ocho de ellos coinciden con otros previamente seleccionados para el caso de la DQO y los SST.

4.2.2.6. Ajuste de los parámetros del modelo biológico global

El ajuste del modelo biológico global se realizó empleando datos experimentales procedentes del BMS piloto. Los datos experimentales obtenidos de esta instalación se corresponden con una campaña única que duró ocho semanas, en la cual se variaron fundamentalmente sus condiciones de operación. El proceso de calibración o ajuste de los parámetros del modelo se realizó empleando las cuatro primeras semanas del funcionamiento del BMS piloto en esta campaña, mientras que la validación del mismo se realizó mediante la simulación de las cuatro semanas restantes. En la tabla 4.09 se muestran los resultados numéricos del proceso de calibración.

Tabla 4.09. Resultados del proceso de calibración del modelo biológico global

No.	Parámetros	Rango	Valor	Unidad de medida
1	$\mu_{ANO,Max}$	0.20-1.05	0.76	d^{-1}
2	$\mu_{OHO_SMP,Max}$	0.65-0.75	0.67	d^{-1}
3	$f_{SB_XEPS,hyd}$	0.10-0.80	0.21	$gDQO_{SB}$ $(gDQO_{XEPS})^{-1}$
4	f_{STO}	-	*0.60**	$gDQO_{SSTO}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$
5	$\gamma_{OHO_SBAP,Ox}$	0.02-0.15	0.15	$gDQO_{SBAP}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$
6	$\gamma_{OHO_XEPS_G,Ox}$	0.05-0.15	0.18	$gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$
7	$\gamma_{Stor_SUAP,Ax}$	0.15-0.25	0.23	$gDQO_{SUAP}$ $(gDQO_{XOHO,Stor})^{-1}$
8	$\gamma_{Stor_SUAP,Ox}$	0.15-0.25	0.24	$gDQO_{SUAP}$ $(gDQO_{XOHO,Stor})^{-1}$
9	$K_{BAP,OHO}$	50-120	106	$mgDQO_{SBAP}$ L^{-1}
10	k_La	100-300	279	d^{-1}
11	$K_{NHx,ANO}$	0.40-2	1	mgN_{SNHx} L^{-1}
12	$K_{UAP,OHO}$	50-120	119	$gDQO_{SUAP}$ L^{-1}
13	$m_{ANO,Ax}$	0.01-0.10	0.03	d^{-1}
14	$m_{ANO,Ox}$	0.10-0.20	0.18	d^{-1}
15	$m_{OHO,Ax}$	0.05-0.15	0.15	d^{-1}
16	$m_{OHO,Ox}$	0.05-0.74	0.2	d^{-1}
17	$\eta_{\mu OHO,Ax}$	0.55-0.65	0.56	adimensional
18	$q_{SUAP,Stor}$	0.10-2	0.11	$gDQO_{XOHO_Stor}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$ d^{-1}
19	$Y_{SB_OHO,Ax}$	0.55-0.68	0.65	d^{-1}
20	$Y_{SB_Stor,Ax}$	0.75-0.86	0.85	$gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$
21	$Y_{SB_Stor,Ox}$	-	*0.85**	$gDQO_{XOHO,Stor}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$
22	$Y_{SBAP_OHO,Ox}$	-	*0.65**	$gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SBAP})^{-1}$
23	$Y_{Stor_OHO,Ax}$	0.55-0.68	0.56	$gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{XOHO,Stor})^{-1}$
24	$Y_{Stor_OHO,Ox}$	-	*0.66**	$gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{XOHO,Stor})^{-1}$

*Valores ajustados previamente durante la calibración del proceso de respirometría teniendo en cuenta solamente los procesos heterótrofos (sección 4.2.2.3).

Para el ajuste del modelo se seleccionaron aquellos parámetros con un NIP≥0.4 (Tabla 4.09), de los cuales se fijaron los valores de aquellos coeficientes estequiométricos y cinéticos que fueron obtenidos previamente para el modelo MBS3 en la simulación de los perfiles

respirométricos registrados durante la degradación del agua residual hospitalaria en condiciones aerobias (sección 4.2.2.3), mientras que los restantes fueron calibrados.

Entre los aspectos más significativos a destacar en cuanto a la variación de las condiciones operatorias, están los relacionados fundamentalmente con los períodos de aireación y parada de aireación, con el propósito de alcanzar un equilibrio entre los procesos aerobios y anóxicos. Además, entre las semanas 5 y 6 de la campaña ocurrieron fallas en el BMS piloto, debido a una mala programación de la purga que conllevó a la realización de purgas excesivas en el sistema. Por esta razón, para la validación del modelo se siguieron dos estrategias: 1- sin considerar las fallas ocurridas en el BMS piloto y 2- considerando las mismas. Para tener en cuenta las fallas en el BMS piloto, y de esta manera obtener un mejor ajuste en la etapa de validación, se recalcularon las condiciones iniciales en el interior del reactor biológico, con el propósito de simular las nuevas condiciones originadas por la pérdida de lodo como resultado de las purgas excesivas, las cuales pueden provocar la reducción de contaminantes en el interior del reactor, así como una disminución de la concentración de biomasa, entre otros. En la tabla 4.10 se muestran los errores relativos medios correspondientes a la calibración y la validación del nuevo modelo desarrollado empleando los datos experimentales del BMS piloto.

Tabla 4.10. Errores relativos de estimación de las variables estudiadas en el proceso de calibración y validación del modelo biológico global.

Variables	**Períodos**		
	Calibración Semanas (1-4)	**Validación Semanas (5-8)**	
		Sin considerar fallas	*Considerando fallas*
	Error relativo medio (%)		
DQO sobrenadante	4.5	26.8	17.7
S_{NOx}	19.0	105.2	73.9
SST	11.5	64.5	11.5

En este caso, los menores valores del ERM de estimación se obtuvieron durante el proceso de validación considerando las fallas en el BMS piloto (Tabla 4.10). En las figuras 4.26, 4.27 y 4.28 se muestra una comparación de los valores de DQO, S_{NOx} y SST experimentales registrados para diferentes condiciones de operación con los valores estimados por el nuevo modelo respectivamente, obviando y teniendo en cuenta las fallas ocurridas en el BMS piloto. En la etapa de validación se muestra una sobreestimación de los valores experimentales de la DQO (Fig. 4.26), la cual es más acentuada cuando no se consideran las fallas.

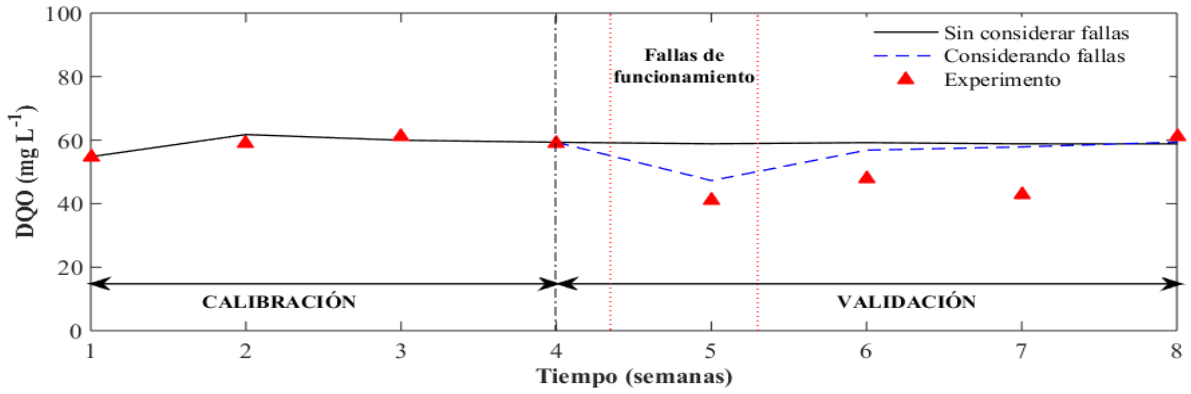


Fig. 4.26. Comparación de los valores experimentales de DQO registrados en el sobrenadante del BMS piloto para diferentes condiciones de operación con los valores estimados por el nuevo modelo. Período de calibración: semanas (1-4). Período de validación: semanas (5-8).

En la Fig. 4.27 se puede observar cómo el modelo logra responder adecuadamente antes los diferentes cambios operacionales que tienen lugar en el trascurso del período de tiempo estudiado.

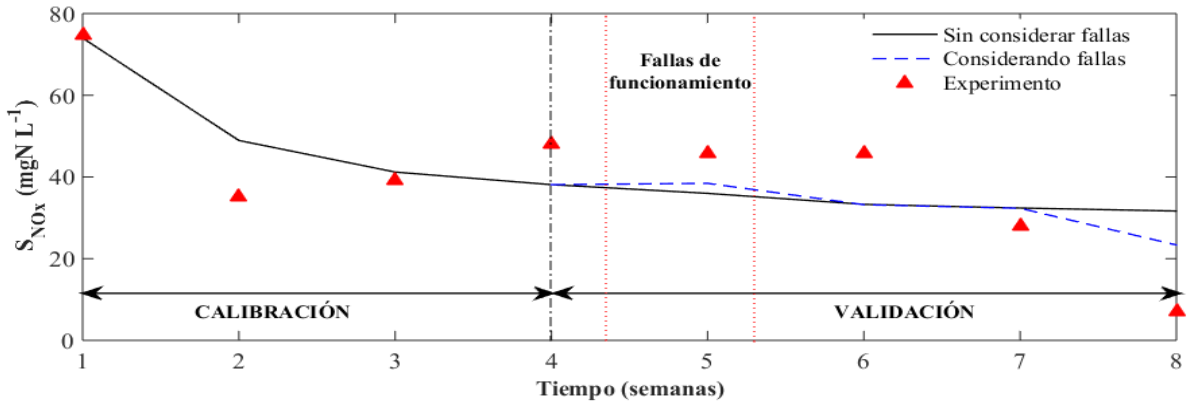


Fig. 4.27. Comparación de los valores experimentales de S_{NOx} registrados en el permeado del BMS piloto para diferentes condiciones de operación con los valores estimados por el nuevo modelo. Período de calibración: semanas (1-4). Período de validación: semanas (5-8).

En este caso, en el transcurso de la campaña se aumentó la duración de los períodos sin aireación con el propósito de favorecer los procesos anóxicos, específicamente el proceso de desnitrificación (eliminación de nitrato). Sin embargo, aunque la tendencia general es de disminución de la concentración de S_{NOx} en el tiempo, en ciertos intervalos de tiempo se observan pequeños incrementos de la concentración de S_{NOx} (Fig. 4.27), lo cual puede estar asociado a la frecuencia con la que se modifican las condiciones de operación, y como consecuencia de esto el sistema no tiene el tiempo suficiente para adaptarse y responder a las nuevas condiciones, mientras que el modelo biológico muestra una disminución de la concentración de S_{NOx} durante la simulación de toda la campaña, ya que el mismo no tiene en cuenta el efecto de los cambios bruscos de las condiciones de operación en esta variable. Esto

puede ser una de las causas por las cuales el mayor valor de ERM de estimación se obtuvo en la predicción de esta variable. En la Fig. 4.27 no se observa una diferencia apreciable en la predicción de S_{NOx} entre las dos estrategias de validación seguidas. No obstante, en general el modelo logró predecir adecuadamente el comportamiento del S_{NOx}, ante las variaciones de estas condiciones de operación. En la Fig. 4.28, se observa la desviación obtenida entre los valores experimentales de SST y los estimados por el modelo para la etapa de validación, la cual se puede atribuir a las purgas excesivas, lo que trajo consigo una disminución de la concentración de SST y, por tanto, un desequilibrio en el funcionamiento del sistema.

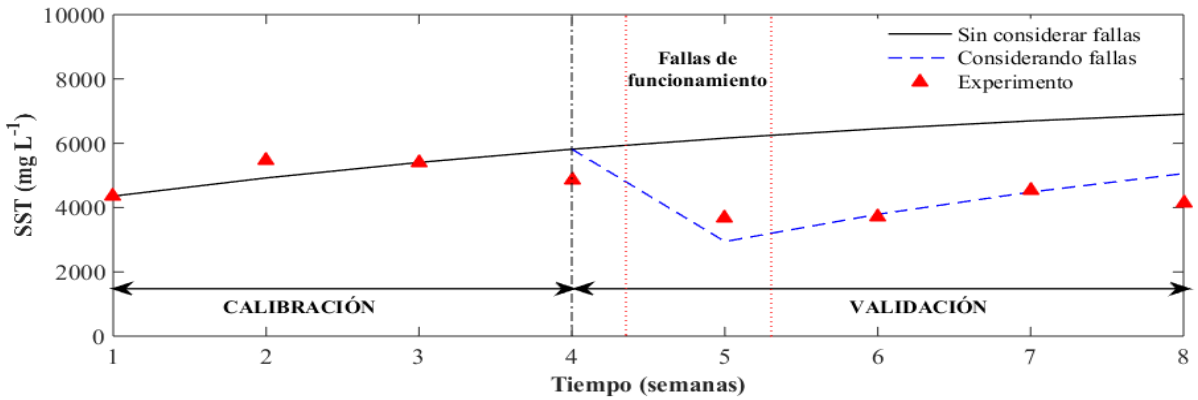


Fig. 4.28. Comparación de los valores experimentales de SST registrados en el BMS piloto para diferentes condiciones de operación con los valores estimados por el nuevo modelo. Período de calibración: semanas (1-4). Período de validación: semanas (5-8).

Finalmente, hay que destacar que el modelo logró predecir la tendencia de las principales variables de respuesta empleadas en este estudio, ante las diferentes variaciones de las condiciones de operación, registrando los menores ERM de estimación cuando se tienen en cuenta las fallas ocurridas en el sistema. Estos resultados se consideran aceptables para un sistema tan complejo como este, en el que tienen lugar tantos procesos, donde muchas de las variables que se asumen constante durante las simulaciones varían en el tiempo (temperatura, características del residual de entrada, etc.), y en donde, además, tuvieron lugar fallas importantes de funcionamiento de la instalación durante el período de validación, las cuales son condiciones de operación más realistas, pues en la práctica, estos sistemas experimentan fallas de diferentes tipos, que pueden influir significativamente en el comportamiento de la biomasa y, en este caso, el modelo desarrollado fue capaz de simular estas condiciones adversas. La gran mayoría de los estudios de modelación emplean datos experimentales correspondientes a períodos de trabajo en los cuales no tienen lugar fallas de funcionamiento [38, 40, 41, 95].

4.3. Calibración del modelo de colmatación de la membrana como parte del modelo integrado

El proceso de colmatación de la membrana, a diferencia de Wu *et al.* [35],se modeló teniendo en cuenta la formación de una sola capa de lodo dinámica, la cual permite calcular la porosidad y las resistencias de la misma en el tiempo. La validación del modelo integrado en este trabajo se realizó empleando los datos experimentales reportados por Zarragoitia-González [39], ya que los mismos contenían la información necesaria para la calibración y validación del nuevo modelo de colmatación de la membrana como parte del modelo integrado propuesto. Para el caso de los datos experimentales del BMS piloto, solo se contaba con los datos experimentales correspondientes al sistema biológico, lo cual sirvió para validar únicamente el modelo biológico en su totalidad, teniendo en cuenta fenómenos tales como el crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato.

4.3.1. Datos experimentales de Zarragoitia-González [39]

En este caso, se empleó la PTM como variable respuesta, y se trabajó con 4 juegos de datos experimentales, de los cuales dos fueron empleados para el proceso de calibración mientras que los dos restantes se utilizaron en la validación del modelo matemático. El proceso de calibración se realizó mediante un proceso de minimización del error relativo medio de estimación, definido por la expresión 3.28. La calibración de este modelo se realizó tomando los valores medios de SST, SPE enlazadas y solubles. Esta primera calibración se realiza con el propósito de reducir los intervalos de calibración de los parámetros ajustados, para su posterior recalibración en el modelo integrado. Entre los parámetros a calibrar están: la porosidad inicial de la torta; la densidad de los SST, las SPE enlazadas y solubles que forman la capa de lodo; el factor que tiene en cuenta el efecto de obstrucción de la torta formada en la velocidad de adhesión de las SPE solubles durante el paso del fluido a través de la capa de lodo y de los poros de la membrana, así como los coeficientes que regulan el efecto obstaculizador de la masa de SPE adherida previamente a los poros de la torta y de la membrana.

Primeramente, se procedió al enlace del modelo MBS1 con el modelo de colmatación de la membrana, los cuales están relacionados por los SST, las SPE enlazadas y solubles presentes en el interior del biorreactor. En realidad, en este caso solo es necesario la calibración de los parámetros relacionados con el sistema de colmatación de la membrana, ya que el sistema biológico se calibró y validó previamente, el cual es independiente del sistema de filtración. Sin embargo, el sistema de filtración está grandemente influenciado por el sistema biológico,

y es por ello que es necesario calibrarlo teniendo en cuenta la dinámica del sistema biológico, tomando los valores de las variables del sistema biológico que lo enlazan con el sistema de colmatación.

En este caso, se seleccionaron los experimentos A y B para el proceso de calibración, ya que fueron los experimentos mejor descritos por el modelo biológico, y por tanto los valores de las variables que enlazan el sistema biológico con el sistema de colmatación de la membrana son más aproximados a la realidad y, más adecuados para una calibración confiable del modelo de colmatación de la membrana dentro del modelo integrado. En la tabla 4.11 se muestran los valores de los coeficientes del modelo de colmatación de la membrana obtenidos durante el proceso de calibración.

Tabla 4.11. Coeficientes del modelo de colmatación de la membrana

No.	Símbolo	Nombre	Valor	Referencia
1	ε_{co}	Porosidad inicial de la torta	0.51	Este estudio
2	k_c	Constante de resistencia de la torta (m^{-2})	$3x10^{15}$	Este estudio
3	k_m	Constante de resistencia de la membrana (m^{-1})	$1.52x10^{13}$	Este estudio
4	k_{EPSsc}	Coeficiente que regula el efecto obstaculizador de la masa de SPE adherida previamente a la torta (kg m^{-2})	$1x10^{-4}$	Este estudio
5	k_{EPSsp}	Coeficiente que regula el efecto obstaculizador de la masa de SPE adherida previamente a los poros (kg m^{-2})	$1x10^{-4}$	Este estudio
6	r_{sm}	Coeficiente que regula el efecto obstaculizador de la torta formada previamente (kg m^{-2})	$1x10^{-2}$	Este estudio
7	α	Coeficiente de adhesión del lodo	0.47	[40]
8	β	Coeficiente de erosión para las capas de lodo activado	0.01	[40]
9	γ	Coeficiente de compresión de la torta (kg m^{-3} s^{-1})	$2x10^{-3}$	[40]
10	ρ_{EPSb}	Densidad de las SPE enlazadas en la torta (kg m^{-3})	3131	Este estudio
11	ρ_{EPSsc}	Densidad de las SPE solubles en la torta (kg m^{-3})	2552	Este estudio
12	ρ_{EPSsp}	Densidad de las SPE solubles en los poros (kg m^{-3})	2713	Este estudio
13	ρ_{SS}	Densidad de los SST en la torta (kg m^{-3})	1184	Este estudio

Los experimentos C y D se emplearon para la validación del modelo de colmatación de la membrana como parte del modelo integrado. En la tabla 4.12 se muestran los errores relativos

obtenidos durante el proceso de calibración y validación del modelo de colmatación de la membrana como parte del modelo integrado.

Tabla. 4.12. Errores relativos de estimación obtenidos durante el proceso de calibración y validación del modelo de colmatación de la membrana como parte del modelo integrado.

Variable	**Experimentos**			
	Calibración		**Validación**	
	A	*B*	*C*	*D*
	Error relativo medio (%)			
PTM	6.3/5.6	2.0/18.4	22.3/17.7	9.18/13.1

Nota: Los valores de la derecha se corresponden con los errores obtenidos por Zarragoitia-González [39] y los de la izquierda con los de este estudio.

En la Fig. 4.29 se muestra una comparación de los valores experimentales de la PTM con los valores estimados empleando el modelo integrado, así como la evolución de las resistencias a la filtración, la porosidad, la masa de lodo y las SPE solubles depositadas sobre la superficie de la membrana y en el interior de los poros de la misma, para el experimento A empleado en la calibración.

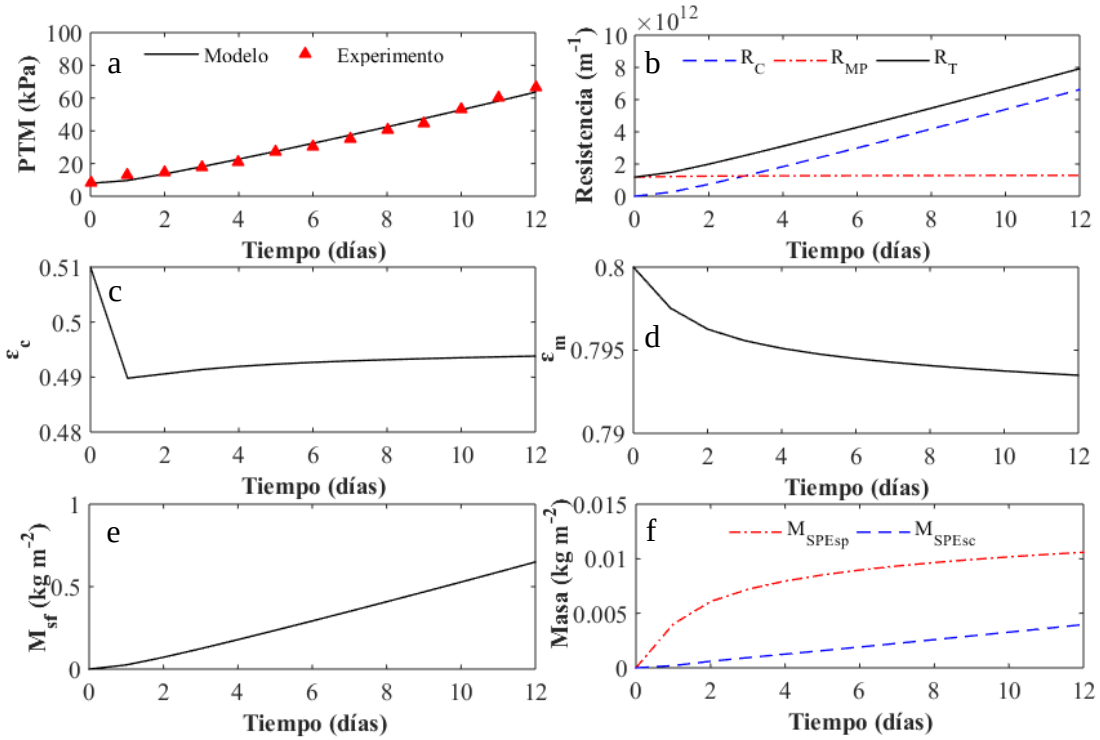


Fig. 4.29. Simulación del proceso de filtración en el BMS: calibración del modelo con el experimento A. Comparación entre los datos experimentales de PTM y los valores estimados por el modelo desarrollado (a). Comportamiento de las resistencias involucradas en el proceso de filtración (b). Comportamiento de la porosidad de la torta (c) y de la membrana (d). Comportamiento de la masa depositada sobre la superficie de la membrana (e) y en el interior de los poros de la membrana (f).

En este caso, el modelo logró describir los datos experimentales de la PTM con un error relativo medio de 6.3 %. En la Fig. 4.29b se muestra cómo la resistencia a la filtración ejercida por la torta de lodo formada sobre la superficie de la membrana constituye el principal contribuyente al proceso de colmatación de la membrana. La porosidad de la membrana disminuye con el tiempo, mientras que la porosidad de la torta de lodo inicialmente disminuye y luego muestra un ligero incremento, lo cual se puede explicar si se tiene en cuenta el incremento de la masa depositada sobre la superficie de la membrana (Fig. 4.29e), lo que implica un incremento en el cuerpo o volumen de la torta, mientras que el incremento de la adhesión de SPE solubles al interior de la torta y de los poros de la membrana (Fig. 4.29f) no es significativa en comparación a la masa de lodo depositada sobre la superficie de la membrana.

En el caso del experimento B, el modelo logra ajustar los valores experimentales de PTM con un error relativo medio de 2 % (Fig. 4.30a). A diferencia del experimento A, en este caso la resistencia a la filtración provocada por la obstrucción de los poros de la membrana resultó ser el principal contribuyente al proceso de colmatación de la membrana (Fig. 4.30b), ya que se trabajó con una mayor intensidad de aireación y menor tiempo de filtración, implicando menor deposición de lodo sobre la superficie de la membrana (Fig. 4.30e).

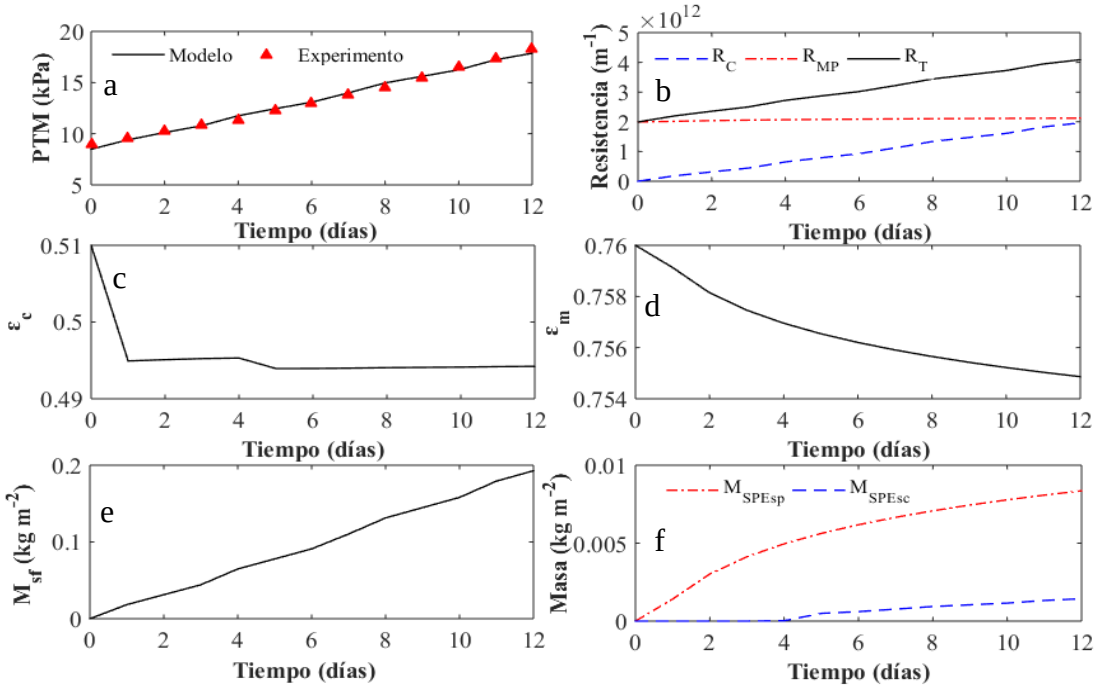


Fig. 4.30. Simulación del proceso de filtración en el BMS: calibración del modelo con el experimento B. Comparación entre los datos experimentales de PTM y los valores estimados por el modelo desarrollado (a). Comportamiento de las resistencias involucradas en el proceso de filtración (b). Comportamiento de la porosidad de la torta (c) y de la membrana (d). Comportamiento de la masa depositada sobre la superficie de la membrana (e) y en el interior de los poros de la membrana (f).

La porosidad de la torta disminuye en el tiempo (Fig. 4.30c), corroborando lo antes expuesto sobre el efecto del incremento de la deposición de la torta de lodo sobre la superficie de la membrana, donde en este caso en particular, la deposición de lodo es relativamente menor, y el efecto de la adhesión de las SPE solubles a la torta y al interior de los poros de la membrana prevalece.

Por otro lado, el mayor valor del ERM se obtuvo para el experimento C con un 22.3 % (Fig. 4.31a), resultado que se puede explicar si se tiene en cuenta que precisamente fue este experimento en el cual se registró el mayor valor del ERM en la predicción de los valores de DQO en el sobrenadante, parámetro que incluye la concentración de SPE solubles. En este caso, se obtuvo una subestimación de los valores de PTM, lo cual está en correspondencia con la subestimación del modelo biológico de los valores de DQO en el sobrenadante (Fig. 4.13).

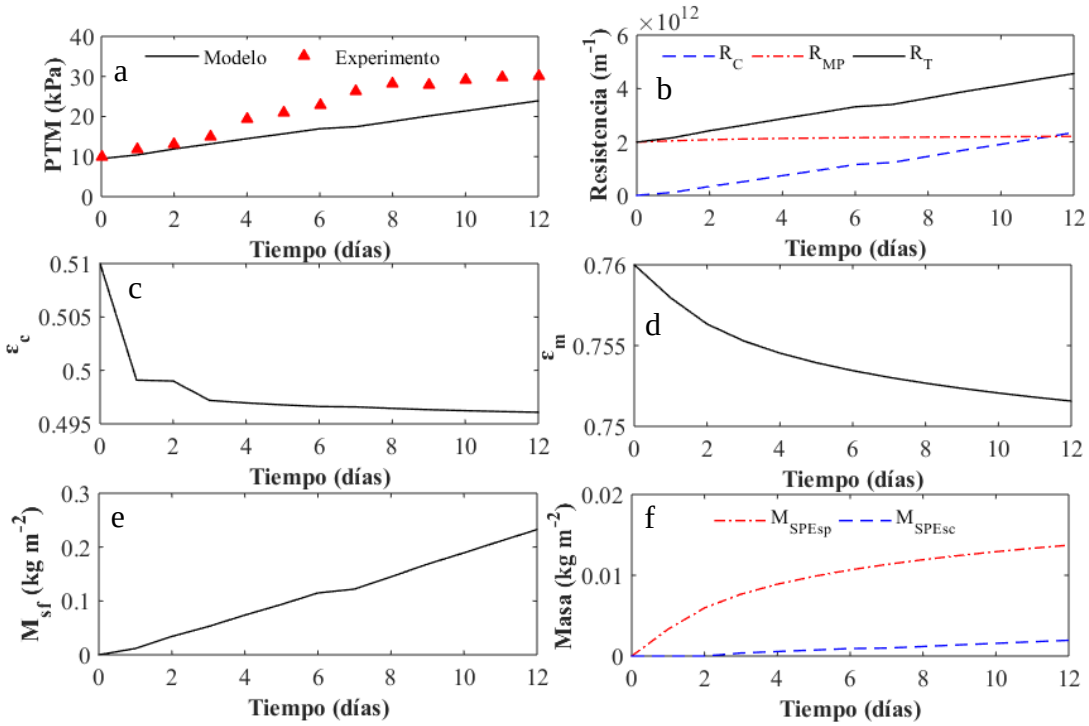


Fig. 4.31. Simulación del proceso de filtración en el BMS: validación del modelo con el experimento C. Comparación entre los datos experimentales de PTM y los valores estimados por el modelo desarrollado (a). Comportamiento de las resistencias involucradas en el proceso de filtración (b). Comportamiento de la porosidad de la torta (c) y de la membrana (d). Comportamiento de la masa depositada sobre la superficie de la membrana (e) y en el interior de los poros de la membrana (f).

De manera análoga al experimento B, la resistencia a la filtración provocada por la obstrucción de los poros resultó el principal contribuyente al proceso de colmatación de la membrana (Fig. 4.31b), pero en menor magnitud que en el experimento B, ya que en este se mantuvo constante la intensidad de aireación y se aumentó el tiempo de filtración.

Hay que destacar, que este modelo se calibró empleando los valores de SST, SPE enlazadas y solubles estimados por el modelo biológico, propagándose el error de estas variables al modelo de colmatación de la membrana.

En el caso del experimento D (Fig. 4.32), se observa una ligera sobreestimación de los valores de PTM con un error relativo de 9.18 %, lo cual está en correspondencia también con la sobreestimación del modelo biológico en la predicción de los valores de la DQO del sobrenadante.

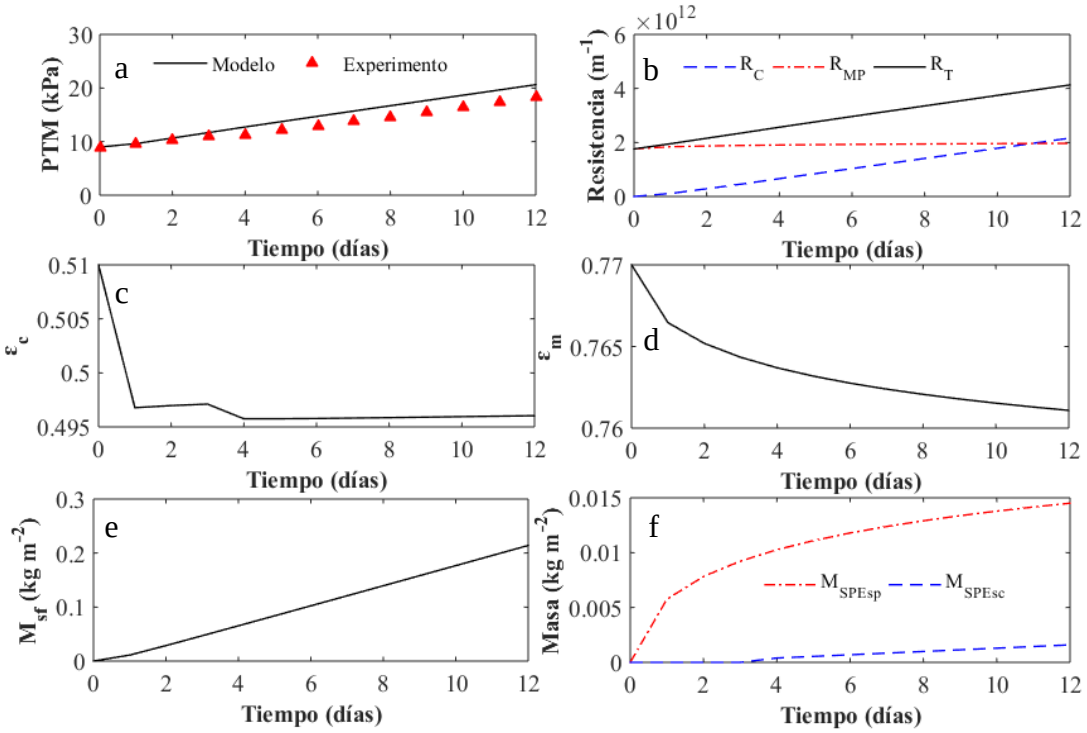


Fig. 4.32. Simulación del proceso de filtración en el BMS: validación del modelo con el experimento D. Comparación entre los datos experimentales de PTM y los valores estimados por el modelo desarrollado (a). Comportamiento de las resistencias involucradas en el proceso de filtración (b). Comportamiento de la porosidad de la torta (c) y de la membrana (d). Comportamiento de la masa depositada sobre la superficie de la membrana (e) y en el interior de los poros de la membrana (f).

Por último, destacar, la influencia del sistema biológico sobre el sistema de colmatación de la membrana, donde el ERM obtenido para cada experimento en el modelo de colmatación de la membrana estuvo en correspondencia con el obtenido para el modelo biológico, de manera que las mayores desviaciones encontradas en las predicciones del modelo de colmatación correspondían con los experimentos donde se registraban los mayores errores en las predicciones del modelo biológico (B<A<D<C). Destacar, que el experimento A, el cual fue el empleado para la calibración del modelo de colmatación, fue precisamente el experimento en el que el modelo biológico registró mayor ERM de estimación de los SST en el interior del

reactor, lo cual puede haber influido de manera significativa en el proceso de calibración, mientras que precisamente fue el experimento B en el cual se registró el menor ERM en la predicción de las variables biológicas.

En general, el modelo logró predecir de manera adecuada el comportamiento de la PTM en el tiempo con un error relativo medio total de 9.93 %, inferior al valor obtenido por Zarragoitia-González [39] en las mismas condiciones experimentales (13.7 %).

4.4. Influencia de las variables de proceso del BMS piloto en el proceso de colmatación de la membrana

Uno de los objetivos más importantes de la modelación y la simulación de los procesos es facilitar el análisis de distintos escenarios de operación de un sistema determinado, en el cual la evaluación real es muy costosa y requiere de un gran consumo de tiempo. Una vez desarrollado, calibrado y validado el nuevo modelo integrado desarrollado se procedió al estudio de la influencia de las principales variables de proceso en el proceso de colmatación de la membrana. Para ello se evaluaron las variables de proceso del BMS piloto para una variación en un ±50% de su valor estándar en el nuevo modelo integrado, obteniéndose los valores de sensibilidad del modelo ante la variación de cada parámetro estudiado. En la tabla 4.13 se muestran los resultados numéricos de este estudio, para los intervalos evaluados.

Tabla 4.13. Sensibilidad del modelo ante la variación de los parámetros estudiados.

	A (X_{TSS})	**B (X_{EPS})**	**C (S_{SMP})**	**D (q_a)**	**E (J)**	**F(α)**
$S_{(Var\ -50\%Var)}$ (%)	28.22	1.74	2.19	8.77	15.18	7.70
$S_{(Var+50\%Var)}$ (%)	34.91	1.97	2.19	4.61	11.69	15.51

De acuerdo a los resultados que se muestran en la tabla 4.13, se puede observar que el orden de influencia de las variables estudiadas en el proceso de colmatación fue X_{TSS}>J>α>q_a>S_{SMP}>X_{EPS}. Estos resultados demuestran la importancia de trabajar en aras de lograr una mejor predicción de los SST, así como la necesidad de determinar experimentalmente el coeficiente de adhesión del lodo, en lugar de obtenerlo a través de la calibración. Para el caso de la concentración de S_{SMP} se obtuvo el mismo porciento de variación para ambos valores extremos evaluados, lo que quiere decir que existe una relación lineal entre este parámetro y la PTM. Por otro lado, las SPE enlazadas y solubles resultaron ser las variables de menor influencia sobre la PTM, en las condiciones de operación empleadas en este estudio.

En la Fig. 4.33 se muestra el comportamiento de la PTM ante las variaciones de los diferentes parámetros relacionados con el sistema biológico y con el sistema de colmatación de la membrana.

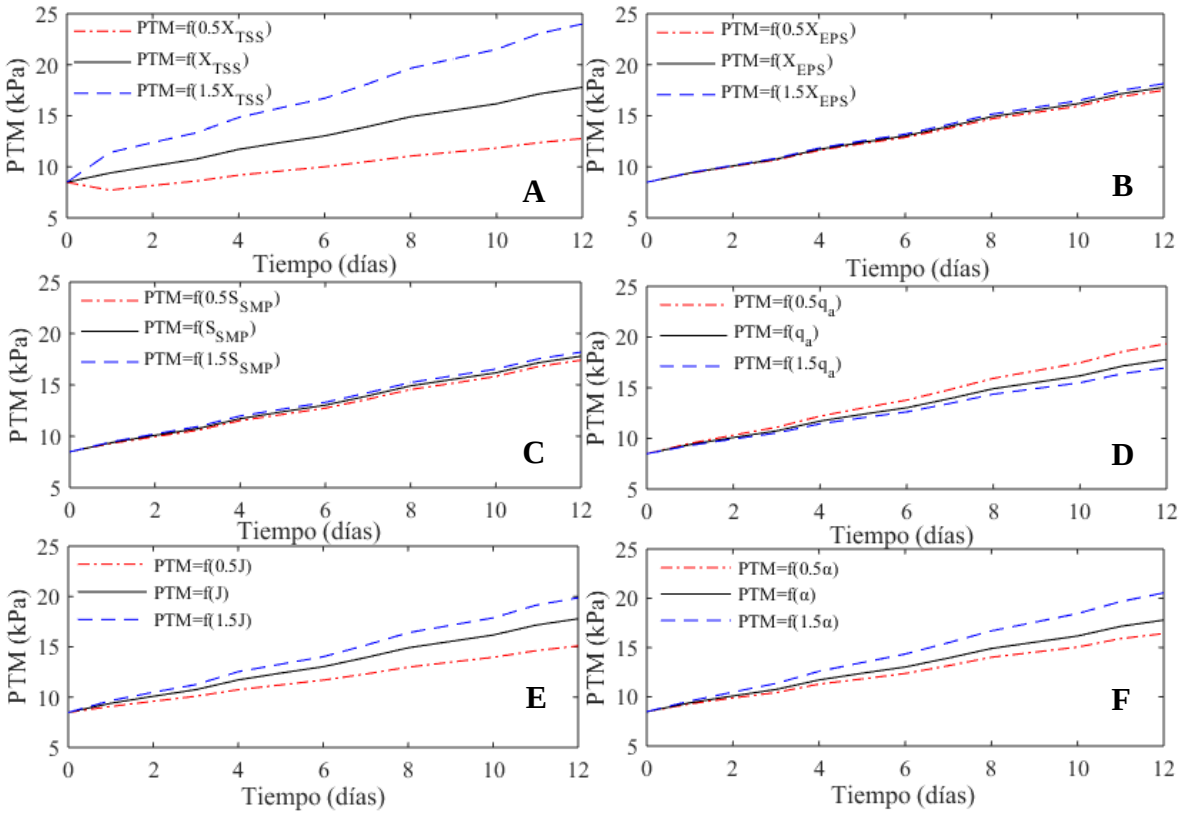


Fig. 4.33. Efectos de las variables del proceso en la variación de la PTM durante la filtración en el BMS. La línea negra continua representa la evaluación del modelo empleando las condiciones del experimento B. (A: influencia de los SST, B: influencia de las SPE enlazadas, C: influencia de las SPE solubles, D: influencia de la intensidad de aireación, E: influencia del caudal de filtración, F: influencia de la adherencia del lodo). Las líneas discontinuas representan la evaluación del modelo teniendo en cuenta la variación de uno de los parámetros.

En la Fig. 4.33 (A, D, E) se muestra que altas concentraciones de SST, elevados caudales de filtración, y bajas intensidades de aireación respectivamente aumentan significativamente la PTM. Este comportamiento es consistente con los resultados obtenidos por Zarragoitia-González [39], Germain *et al.* [190] y Ueda y Hata [191], los cuales demostraron que un incremento en el caudal de filtración y una reducción de la velocidad de aireación podían causar una severa colmatación de la membrana. Sin embargo, una alta intensidad de aireación puede provocar la ruptura de los flóculos de lodo y la producción de PMS [22]. Bajo altas intensidades de aireación, los coloides y solutos podrían convertirse en los principales responsables de la colmatación de la membrana [35, 192].

La filtración de un lodo demasiado adherente o una biomasa con una alta resistencia específica a la filtración aceleran el proceso de colmatación de la membrana [39, 190, 191], como también se corrobora en la Fig. 4.33 (F). La adherencia del lodo influye de forma significativa en el proceso de colmatación de la membrana. Esta es una propiedad físico - química del lodo y en el sistema real puede variar durante el proceso de filtración. En el modelo, este coeficiente se considera constante, por lo que una incorrecta estimación de este parámetro puede afectar el cálculo de la velocidad de adhesión del lodo sobre la superficie de la membrana, el efecto de la intensidad de aireación y, por consiguiente, el valor real de la presión transmembranal. La adherencia del lodo está relacionada con la diversidad de los microorganismos del sistema, diferentes poblaciones tienen diferentes características de adhesión [193, 194] y es, además, función de la concentración y la composición de las sustancias poliméricas extracelulares. La edad del lodo es otro parámetro que influye de forma considerable en el proceso de colmatación de la membrana. Lee *et al.* [195] encontraron que tenía un impacto significativo en la colmatación de la membrana y consideran que edades de lodos inadecuadas producen lodos suspendidos con alta adherencia. Los BM trabajan a altas edades de lodos. Para valores de 30-100 días puede observarse una mayor acumulación de sustancias poliméricas extracelulares y un aumento de la viscosidad del lodo [30]. Se ha demostrado que altas edades del lodo conllevan a un mayor requerimiento de aireación para lograr una adecuada limpieza de la membrana, por lo que se evidencia indirectamente el aumento del nivel de colmatación de la membrana producto de la capa de gel/torta que es la que tiende a eliminarse con aire, y donde se concentran gran parte de las sustancias poliméricas extracelulares [30].

En la Fig. 4.33 (B, C) se observa un incremento de la PTM con el aumento de la concentración de SPE enlazadas y solubles, lo cual está en correspondencia con lo reportado por Ahmed *et al.* [131], quienes observaron el incremento de la resistencia específica a la filtración como resultado del incremento de la concentración de polisacáridos, lo que trajo consigo un aumento de la PTM. Por su parte, Patsios y Karabelas [133] demostraron el efecto crítico de la materia orgánica disuelta y las SPE enlazadas en la colmatación de la membrana. Pan *et al.* [136] observaron que los solutos como los PMS contenidos en la mezcla de licor son responsables de la colmatación de la membrana, lo que no se puede prevenir mediante el incremento de la intensidad de aireación. Esto último se aprecia en el modelo, pues el efecto de las SPE solubles está relacionado fundamentalmente con la obstrucción de los poros de la membrana, donde precisamente la aireación no tiene efecto. Hay que destacar, que, en este estudio, las SPE solubles resultaron ser más influyentes en el proceso de colmatación de la membrana que las

SPE enlazadas, lo que es consistente con las investigaciones de Kim y Nakhla [147] y Marín *et al.* [149] , los cuales reportaron que las mayores velocidades de colmatación fueron más influenciadas por los PMS que por las SPE enlazadas.

En general, el modelo logró responder adecuadamente ante las perturbaciones realizadas a las principales variables que influyen sobre el proceso de colmatación de la membrana, obteniéndose en la mayoría de los casos una alta correspondencia con lo reportado en la literatura, evidenciando una vez más el carácter fenomenológico y la validez del modelo desarrollado.

CONCLUSIONES

1. Se desarrolló un nuevo modelo integrado que incluye el crecimiento y almacenamiento simultáneo de sustrato, la producción de SPE solubles y enlazadas, y la influencia de éstas en el proceso de colmatación de la membrana, específicamente en la porosidad de la torta y de la membrana, logrando disminuir los errores de estimación por debajo de lo obtenido por el modelo de Zarragoitia-González [39], lo que valida la hipótesis de trabajo.
2. Se caracterizó el agua residual de salida del hospital de Purpan (Francia), obteniéndose que la DQO media de la alimentación está formada por un 13.8 % de sustrato fácilmente biodegradable, un 30.9 % de sustrato lentamente biodegradable, un 5.2 % de materia inerte soluble y, el resto de materia inerte particulada. La materia nitrogenada presente en la media semanal de la alimentación está compuesta por un 68.5 % de amonio, un 0.5 % de nitrito y el resto de otras formas de nitrógeno.
3. Se calibró y validó el nuevo modelo biológico desarrollado con dos fuentes de datos experimentales diferentes:

   -a escala de laboratorio

   Se empleó una versión simplificada de este modelo (MBS1) que logró predecir el comportamiento de la DQO del sobrenadante, la concentración de SST y de las SPE enlazadas en el interior del BMS con valores de ERM de estimación de 7.4%, 7.5 % y 9.1 % respectivamente en la calibración. Durante la validación los valores de ERM de estimación de estos parámetros fueron de 20.8 %, 4.5 % y 12.2 % respectivamente, valores que son inferiores a los obtenidos por Zarragoitia-González [39] para las mismas condiciones experimentales.

   -a escala piloto

   Se empleó el modelo biológico global utilizando por primera vez los datos experimentales obtenidos en un BMS piloto que trata aguas residuales hospitalarias. Este logró predecir los valores de la DQO del sobrenadante, la concentración de S_{NOx} y de SST con ERM de estimación de 4.5 %, 19.0 % y 11.5 % respectivamente en la calibración. Durante la validación los valores de ERM de estimación de estos parámetros fueron de 26.8 %, 105.2% y 64.5% respectivamente obviando las fallas ocurridas en el sistema, y de 17.7 %, 73.9 % y 11.5 % respectivamente considerando las mismas.
4. Se desarrolló un nuevo modelo de colmatación de la membrana, el cual se calibró y validó como parte del modelo integrado empleando los datos experimentales procedentes del BMS a escala de laboratorio, logrando predecir los valores de PTM con

un ERM de estimación de un 4.1 % y un 9.9 % respectivamente, valores que son inferiores a los obtenidos por Zarragoitia-González [39] para las mismas condiciones de operación

5. Al estudiar la influencia de las principales variables de proceso en la PTM, empleando el modelo integrado, se obtuvo el siguiente orden de influencia: $X_{TSS}>J>\alpha>q_a>S_{SMP}>X_{EPS}$, donde el comportamiento de la PTM ante las perturbaciones de estas variables estuvo en correspondencia con lo reportado en la literatura, lo que evidencia una vez más la robustez y la validez del modelo desarrollado.

RECOMENDACIONES

1. Mejorar la predicción de la concentración de sólidos suspendidos totales.
2. Incluir en el modelo integrado:

   -Procesos relacionados con el metabolismo del fósforo.

   -Procesos de retrolavados.

   -La teoría de formación de multicapas.
3. Evaluar el nuevo modelo integrado desarrollado empleando datos experimentales de un BMS a escala industrial.
4. Optimizar el funcionamiento de estas instalaciones empleando el nuevo modelo integrado desarrollado.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ferrero, G., I. Rodríguez-Roda, y J. Comas, *Automatic control systems for submerged membrane bioreactors: A state-of-the-art review.* Water Research, 2012. **46**: p. 3421-3433.
2. Kumar, S., A. Groth, y L. Vlacic, *An analytical index for evaluating manufacturing cost and performance of low-pressure hollow fibre membrane systems.* Desalination, 2014. **332**: p. 44-51.
3. Cicek, N., *et al.*, *Characterization and comparison of a membrane bioreactor and a conventional activated-sludge system in the treatment of wastewater containing high molecular weight compounds.* Water Environment Research, 1999. **71**(1): p. 64-70.
4. Jimenez, J., *et al.*, *Biological modelling of MBR and impact of primary sedimentation.* Desalination, 2010. **250**: p. 562-567.
5. Song, L., S. Liang, y L. Yuan, *Retarded transport and accumulation of soluble microbial products in a membrane bioreactor.* Journal of Environmental Engineering, ASCE, 2007. **133**(1): p. 36-43.
6. Zarragoitia, A.G., *et al.*, *Dynamical modelling and simulation of wastewater filtration process by submerged membrane bioreactors.* International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2009. **7**(29): p. 1-20.
7. Buer, T. y J. Cumin, *MBR module design and operation.* Desalination, 2010. **250**: p. 1073-1077.
8. Lin, H., *et al.*, *Enhanced performance of a submerged membrane bioreactor with powdered activated carbon addition for municipal secondary effluent treatment.* Journal of Hazardous Materials, 2011. **192**(3): p. 1509-1514.
9. Keskes, S., *et al.*, *Performance of a submerged membrane bioreactor for the aerobic treatment of abattoir wastewater.* Bioresource Technology, 2012. **103**(1): p. 28-34.
10. Hoinkis, J., *et al.*, *Membrane Bioreactor (MBR) technology – a promising approach for industrial water reuse.* Procedia Engineering, 2012. **33**: p. 234-241.
11. Judd, S., *The status of industrial and municipal effluent treatment with membrane bioreactor technology.* Chemical Engineering Journal, 2016. **305**: p. 37-45.
12. Tambosi, J.L., *et al.*, *Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes.* Desalination, 2010. **261** p. 148–156.
13. Aubenneau, M., *et al.*, *Membrane bioreactor for pharmaceutically active compounds removal: Effects of carbamazepine on mixed microbial communities implied in the treatment.* Process Biochemistry, 2010. **45**(11): p. 1826-1831.
14. Sipma, J., *et al.*, *Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems.* Desalination, 2010. **250**: p. 653–659.
15. Ouarda, Y., *et al.*, *Synthetic hospital wastewater treatment by coupling submerged membrane bioreactor and electrochemical advanced oxidation process: Kinetic study and toxicity assessment.* Chemosphere, 2018. **193**: p. 160-169.
16. Nguyen, T.-T., *et al.*, *Removal of antibiotics in sponge membrane bioreactors treating hospital wastewater: Comparison between hollow fiber and flat sheet membrane systems.* Bioresource Technology, 2017. **240**: p. 42-49.
17. Svojitka, J., *et al.*, *Performance of an anaerobic membrane bioreactor for pharmaceutical wastewater treatment.* Bioresource Technology, 2017. **229** p. 180–189.
18. Radjenović, J., M. Petrović, y D. Barceló, *Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment.* Water Research, 2009. **43**(3): p. 831-841.
19. De Luca, G., *et al.*, *Removal of indicator bacteriophages from municipal wastewater by a full-scale membrane bioreactor and a conventional activated sludge process: implications to water reuse.* Bioresource Technology, 2013. **129**: p. 526–531.
20. Zanetti, F., G. De Luca, y R. Sacchetti, *Performance of a full-scale membrane bioreactor system in treating municipal wastewater for reuse purposes.* Bioresource Technology, 2010. **101**: p. 3768-3771.
21. Le-Clech, P., V. Chen, y T.A.G. Fane, *Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment.* Journal of Membrane Science, 2006. **284**: p. 17-53.
22. Meng, F., *et al.*, *Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material.* Water Research, 2009. **43**: p. 1489-1512.

23. Drews, A., *Membrane fouling in membrane bioreactors-Characterisation, contradictions, cause and cures.* Journal of Membrane Science, 2010. **363**: p. 1-28.
24. Mannina, G. y A. Cosenza, *The fouling phenomenon in membrane bioreactors: Assessment of different strategies for energy saving*. Journal of Membrane Science, 2013. **444**: p. 332-344.
25. Diez, V., *et al.*, *A modified method for evaluation of critical flux, fouling rate and in situ determination of resistance and compressibility in MBR under different fouling conditions.* Journal of Membrane Science, 2014. **453**: p. 1-11.
26. Krzeminski, P., *et al.*, *Membrane bioreactors – A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects.* Journal of Membrane Science, 2017. **527**: p. 207-227.
27. Böhm, L., *et al.*, *The importance of fluid dynamics for MBR fouling mitigation.* Bioresource Technology, 2012. **122**: p. 50-61.
28. Menniti, A. y E. Morgenroth, *The influence of aeration intensity on predation and EPS production in membrane bioreactors*. Water Research, 2010. **44**: p. 2541-2553.
29. González Hernández, Y., *et al.*, *Understanding the influence of operating parameters through in silico optimization of energy consumption of submerged membrane bioreactor for urban wastewater treatment.* Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(35): p. 16363-16375.
30. Liu, R., *et al.*, *Operational performance of a bioreactor for reclamation of bath wastewater.* Process Biochemistry, 2005. **40**(1): p. 125-130.
31. Henze, M., *et al.*, *Activated sludge model no. 1: IAWPRC scientific and technical report no. 1*. IAWPRC, London, 1987.
32. Henze, M., *Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3.* IWA Scientific and Tech. Rep., 2000.
33. Li, X.-y. y X.-m. Wang, *Modelling of membrane fouling in a submerged membrane bioreactor.* Journal of Membrane Science, 2006. **278**: p. 151-161.
34. Navaratna, D., *et al.*, *Model development and parameter estimation for a hybrid submerged membrane bioreactor treating Ametryn.* Bioresource Technology, 2012. **113**: p. 191-200.
35. Wu, J., C. He, y Y. Zhang, *Modeling membrane fouling in a submerged membrane bioreactor by considering the role of solid, colloidal and soluble components.* Journal of Membrane Science, 2012. **397-398**: p. 102-111.
36. Wu, J., *et al.*, *Modeling of the submerged membrane bioreactor fouling by the combined pore constriction, pore blockage and cake formation mechanisms.* Desalination, 2011. **279**: p. 127-134.
37. Zuthi, M.F.R., *et al.*, *New and practical mathematical model of membrane fouling in an aerobic submerged membrane bioreactor.* Bioresource Technology, 2017. **238**: p. 86-94.
38. Janus, T., *Integrated mathematical model of a MBR reactor including biopolymer kinetics and membrane fouling.* Procedia Engineering, 2014. **70**: p. 882-891.
39. Zarragoitia-González, A., *Desarrollo de modelos dinámicos para la simulación y optimización de biorreactores con membrana sumergida para el tratamiento de aguas residuales*. 2009, Instituto Nacional Politécnico de Toulouse, Francia.
40. Di Bella, G., G. Mannina, y G. Viviani, *An integrated model for physical-biological wastewater organic removal in a submerged membrane bioreactor: Model development and parameter estimation.* Journal of Membrane Science, 2008. **322**(1): p. 1-12.
41. Mannina, G., G. Di Bella, y G. Viviani, *An integrated model for biological and physical process simulation in membrane bioreactors (MBRs).* Journal of Membrane Science, 2011. **376**: p. 56–69.
42. Suh, C., S. Lee, y J. Cho, *Investigation of the effects of membrane fouling control strategies with the integrated membrane bioreactor model.* Journal of Membrane Science, 2013. **429**: p. 268-281.
43. Guisasola, A., *et al.*, *Limitations of ASM1 and ASM3: a comparison based on batch oxygen uptake rate profiles from different full-scale wastewater treatment plants.* Water Science and Technology, 2005. **52**(10-11): p. 69-77.
44. Krishna, C. y M.C. Van Loosdrecht, *Substrate flux into storage and growth in relation to activated sludge modeling.* Water Research, 1999. **33**(14): p. 3149-3161.

45. Fan, J., *et al.*, *Development of mechanistically based model for simulating soluble microbial products generation in an aerated/non-aerated SBR.* Bioprocess and Biosystems Engineering, 2011. **34**(9): p. 1151.
46. Fan, J., *et al.*, *Modification of the kinetics for modeling substrate storage and biomass growth mechanism in activated sludge system under aerobic condition.* Chemical Engineering Science, 2012. **78**: p. 75-81.
47. Fenu, A., *et al.*, *Activated sludge model (ASM) based modelling of membrane bioreactor (MBR) processes: A critical review with special regard to MBR specificities.* Water Research, 2010. **44**: p. 4272-4294.
48. Stephenson, T., *et al.*, *Membrane bioreactors for wastewater treatment*. 2000, London: IWA Publishing.
49. Fane, A.G., S. Chang, y E. Chardon, *Submerged hollow fibre membrane module - design options and operational considerations.* Desalination, 2002. **146**: p. 231-236.
50. Meng, F., *et al.*, *Fouling in membrane bioreactors: An updated review.* Water Research, 2017. **114**: p. 151-180.
51. Bracklow, U., *et al.*, *Influence of sludge loadings and types of substrates on nutrients removal in MBRs.* Desalination, 2010. **250**(2): p. 734-739.
52. Brepols, C., H. Schafer, y N. Engelhardt, *Considerations on the design and financial feasibility of full-scale membrane bioreactors for municipal applications.* Water Science and Technology-WST, 2010. **61**(10): p. 2461-2468.
53. Santos, A., W. Ma, y S.J. Judd, *Membrane bioreactors: Two decades of research and implementation.* Desalination, 2011. **273**: p. 148-154.
54. Mutamim, N.S.A., *et al.*, *Membrane bioreactor: Applications and limitations in treating high strength industrial wastewater.* Chemical Engineering Journal, 2013. **225**: p. 109-119.
55. Friha, I., *et al.*, *Treatment of textile wastewater by submerged membrane bioreactor: In vitro bioassays for the assessment of stress response elicited by raw and reclaimed wastewater.* Journal of Environmental Management, 2015. **160**: p. 184-192.
56. Bani-Melhem, K., *et al.*, *On the performance of real grey water treatment using a submerged membrane bioreactor system.* Journal of Membrane Science 2015. **476**: p. 40-49.
57. Katsuki, K., H. Hara, y Y. Watanabe, *Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs).* Desalination, 2005. **178**(1-3): p. 135-140.
58. Urase, T., C. Kagawa, y T. Kikuta, *Factors affecting removal of pharmaceutical substances and estrogens in membrane separation bioreactors.* Desalination, 2005. **178**: p. 107-113.
59. McArdell, C., *et al.*, *Input and elimination of pharmaceuticals and disinfectants from hospital wastewater. Final project report. Eawag, Duebendorf, Switzerland*. 2011.
60. Quesada, I., *et al.*, *PANACÉE: évaluation du fonctionnement d'un bioréacteur à membranes immergées traitant des effluents hospitaliers d'oncologie.* Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2015. **28**(1): p. 1-6.
61. Witzig, R., *et al.*, *Microbiological aspects of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal wastewater.* Water Research, 2002. **36**(2): p. 394-402.
62. Wibisono, Y., *et al.*, *Two-phase flow in membrane processes: A technology with a future.* Journal of Membrane Science, 2014. **453**: p. 566-602.
63. Metcalf y Eddy, *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4 ed. 2003, New York: McGraw-Hill.
64. Wintgens, T., *et al.*, *Modelling of a membrane bioreactor system for municipal wastewater treatment.* Journal of Membrane Science, 2003. **216**(1-2): p. 55-65.
65. Ognier, S., C. Wisniewski, y A. Grasmick, *Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local critical flux concept.* Journal of Membrane Science, 2004. **229**: p. 171-177.
66. Bolton, G., D. La Casse, y R. Kuriyel, *Combined models of membrane fouling: Development and application to microfiltration and ultrafiltration of biological fluids.* Journal of Membrane Science, 2006. **277**: p. 75-84.
67. Zarragoitia, A.G., *et al.*, *Modelling of submerged membrane bioreactor: Conceptual study about link between activated slugde biokinetics, aeration and fouling process.* Journal of Membrane Science, 2008. **325**: p. 612-624.

68. Lubello, C., *et al.*, *A modified Activated Sludge Model to estimate solids production at low and high solids retention time.* Water Research, 2009. **43**: p. 4539-4548.
69. Baek, S.H., S.K. Jeon, y K. Pagilla, *Mathematical modeling of aerobic membrane bioreactor (MBR) using activated sludge model no. 1 (ASM1).* Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009. **15**: p. 835-840.
70. Brannock, M.W.D., *et al.*, *Computational fluid dynamics simulations of MBRs: Inside submerged versus outside submerged membranes.* Desalination, 2009. **236**: p. 244-251.
71. Brannock, M., *et al.*, *Optimising mixing and nutrient removal in membrane bioreactors: CFD modeling and experimental validation.* Desalination, 2010. **250**: p. 815-818.
72. Fenu, A., *et al.*, *Energy audit of a full scale MBR system.* Desalination, 2010. **262**: p. 121-128.
73. Ognier, S., C. Wisniewski, y A. Grasmick, *Influence of macromolecule adsorption during filtration of a membrane bioreactor mixed liquor suspension.* Journal of Membrane Science, 2002. **209**: p. 27-37.
74. Wang, Y., *et al.*, *CFD simulations of membrane filtration zone in a submerged hollow fibre membrane bioreactor using a porous media approach.* Journal of Membrane Science, 2010. **363**: p. 57-66.
75. Verrecht, B., *et al.*, *Model-based energy optimisation of a small-scale decentralised membrane bioreactor for urban reuse.* Water Research, 2010. **44**: p. 4047-4056.
76. Tian, Y., L. Chen, y T. Jiang, *Characterization and modeling of the soluble microbial products in membrane bioreactor.* Separation and PurificationTechnology, 2011. **76**: p. 316-324.
77. Majone, M., K. Dircks, y J. Beim, *Aerobic storage under dynamic conditions in activated sludge processes. The state of the art.* Water Science and Technology, 1999. **39**(1): p. 61-73.
78. Daigger, G.T. y C.L. Grady, *The dynamics of microbial growth on soluble substrates: A unifying theory.* Water Research, 1982. **16**(4): p. 365-382.
79. Van Aalst-van Leeuwen, M., *et al.*, *Kinetic modeling of poly (-hydroxybutyrate) production and consumption by paracoccus pantotrophus under dynamic substrate supply.* Biotechnology and Bioengineering, 1997. **55**: p. 773-782.
80. Beun, J., *et al.*, *Stoichiometry and kinetics of poly-b-hydroxybutyrate metabolism in aerobic, slow growing, activated sludge cultures.* Biotechnology and Bioengineering, 2000. **67**(4): p. 379-389.
81. Carta, F., *et al.*, *Simultaneous storage and degradation of PHB and glycogen in activated sludge cultures.* Water Research, 2001. **35**(11): p. 2693-2701.
82. Henze, M., *et al.*, *Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*, I.T.G.o.m.m.f.d.a.o.o.b.w. treatment, Editor. 2002, Alliance House: London. p. 130.
83. Carucci, A., *et al.*, *Aerobic storage by activated sludge on real wastewater.* Water Research, 2001. **35**(16): p. 3833-3844.
84. Van Loosdrecht, M. y J. Heijnen, *Modelling of activated sludge processes with structured biomass.* Water Science and Technology, 2002. **45**(6): p. 13-23.
85. Karahan-Gül, Ö., M. Van Loosdrecht, y D. Orhon, *Modification of activated sludge model no. 3 considering direct growth on primary substrate.* Water Science and Technology, 2003. **47**(11): p. 219-225.
86. Van Loosdrecht, M., M. Pot, y J. Heijnen, *Importance of bacterial storage polymers in bioprocesses.* Water Science and Technology, 1997. **35**(1): p. 41-47.
87. Beun, J., *et al.*, *Poly-β-hydroxybutyrate metabolism in dynamically fed mixed microbial cultures.* Water Research, 2002. **36**(5): p. 1167-1180.
88. Dircks, K., *et al.*, *Storage and degradation of poly-β-hydroxybutyrate in activated sludge under aerobic conditions.* Water Research, 2001. **35**(9): p. 2277-2285.
89. Lu, S.G., *et al.*, *A model for membrane bioreactor process based on the concept of formation and degradation of soluble microbial products.* Water Research, 2001. **35**(8): p. 2038-2048.
90. Mannina, G., G. Di Bella, y G. Viviani, *Uncertainty assessment of a membrane bioreactor model using the GLUE methodology.* Biochemical Engineering Journal, 2010. **52**: p. 263-275.
91. Mannina, G. y G. Di Bella, *Comparing two start-up strategies for MBRs: Experimental study and mathematical modelling.* Biochemical Engineering Journal, 2012. **68**: p. 91-103.
92. Lee, Y., *et al.*, *Modeling of submerged membrane bioreactor process for wastewater treatment.* Desalination, 2002. **146**(1-3): p. 451-457.

93. Zuthi, M.F.R., H.H. Ngo, y W.S. Guo, *Modelling bioprocesses and membrane fouling in membrane bioreactor (MBR): A review towards finding an integrated model framework.* Bioresource Technology, 2012. **122**: p. 119-129.
94. Janus, T. y B. Ulanicki, *Modelling SMP and EPS formation and degradation kinetics with an extended ASM3 model.* Desalination, 2010. **261**(1): p. 117-125.
95. Janus, T. y B. Ulanicki, *Integrated benchmark simulation model of an immersed membrane bioreactor.* Process Safety and Environmental Protection, 2016. **104**: p. 24-37.
96. Laspidou, C.S. y B.E. Rittmann, *A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass.* Water Research, 2002. **36**(11): p. 2711-2720.
97. Characklis, W.G. y K.C. Marshall, *Biofilms.* 1990.
98. Hsieh, K.M., *et al.*, *Interactions of microbial biofilms with toxic trace metals: 1. Observation and modeling of cell growth, attachment, and production of extracellular polymer.* Biotechnology and Bioengineering, 1994. **44**(2): p. 219-231.
99. Aquino, S.F. y D.C. Stuckey, *Integrated model of the production of soluble microbial products (SMP) and extracellular polymeric substances (EPS) in anaerobic chemostats during transient conditions.* Biochemical Engineering Journal, 2008. **38**(2): p. 138-146.
100. Jang, N., *et al.*, *Steady-state modeling of bio-fouling potentials with respect to the biological kinetics in the submerged membrane bioreactor (SMBR).* Journal of Membrane Science, 2006. **284**(1): p. 352-360.
101. Namkung, E. y B.E. Rittmann, *Soluble microbial products (SMP) formation kinetics by biofilms.* Water Research, 1986. **20**(6): p. 795-806.
102. Rittmann, B.E. y P.L. McCarty, *Environmental biotechnology: principles and applications*. 2000: Tata McGraw-Hill Education.
103. Jiang, T., *et al.*, *Modelling the production and degradation of soluble microbial products (SMP) in membrane bioreactors (MBR).* Water Research, 2008. **42**(20): p. 4955-4964.
104. Cho, B.D. y A.G. Fane, *Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor.* Journal of Membrane Science, 2002. **209**(2): p. 391-403.
105. Le-Clech, P., B. Jefferson, y S.J. Judd, *Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor.* Journal of Membrane Science, 2003. **218**: p. 117-129.
106. Yu, K., *et al.*, *Critical flux enhancements with air sparging in axial hollow fibers cross-flow microfiltration of biologically treated wastewater.* Journal of Membrane Science, 2003. **224**: p. 69-79.
107. Van Kaam, R., *Bioréacteur a membranes immergées pour le traitement d'eaux usées domestiques. Influence des conditions de filtration et de l'hydrodynamique sur les performances du procède*. 2005, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, INPT: France.
108. Judd, S., *Fouling control in submerged membrane bioreactors.* Water Science and Technology, 2005. **51**(6-7): p. 27-34.
109. Judd, S.J. y C. Judd, *Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment* 2ed. 2010, London, UK: Elsevier.
110. Ng, T.C.A. y H.Y. Ng, *Characterisation of initial fouling in aerobic submerged membrane bioreactors in relation to physico-chemical characteristics under different flux conditions.* Water Research, 2010. **44**: p. 2336-2348.
111. Jørgensen, M.K., K. Keiding, y M.L. Christensen, *On the reversibility o fcake buildup and compression in a membrane bioreactor.* Journal of Membrane Science, 2014. **455**: p. 152-161.
112. Hong, H., *et al.*, *Fouling mechanisms of gel layer in a submerged membrane bioreactor.* Bioresource Technology, 2014. **166**: p. 295-302.
113. Chang, I.S. y A.G. Fane, *Characteristics of microfiltration of suspensions with inter-fibre two-phase flow.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2000. **75**: p. 533-540.
114. Chang, I.S., *et al.*, *Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment.* Journal of Environmental Engineering, ASCE, 2002. **128**(11): p. 1018-1029.
115. Yu, H.-Y., *et al.*, *Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling property in MBR: CO2 plasma treatment.* Journal of Membrane Science, 2005. **254**(1-2): p. 219-227.

116. Park, H.-D., *et al.*, *Reduction of membrane fouling by simultaneous upward and downward air sparging in a pilot-scale submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater.* Desalination, 2010. **251**: p. 75-82.
117. Tang, S., *et al.*, *Role of dissolved organic matters (DOM) in membrane fouling of membrane bioreactors for municipal wastewater treatment.* Journal of Hazardous Materials, 2010. **178**: p. 377-384.
118. van der Marel, P., *et al.*, *Influence of membrane properties on fouling in submerged membrane bioreactors.* Journal of Membrane Science, 2010. **348**: p. 66-74.
119. Wu, Z., *et al.*, *Membrane fouling properties under different filtration modes in a submerged membrane bioreactor.* Process Biochemistry, 2010. **45**: p. 1699-1706.
120. Wang, X.-m. y X.-y. Li, *Modeling of the initial deposition of individual particles during the cross-flow membrane filtration.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. **440**: p. 91-100.
121. Liu, J., *et al.*, *Modeling Dynamics of colloidal fouling of RO/NF membranes with a novel collision-attachment approach.* Environmental Science and Technology, 2018.
122. González-Hernández, Y., *et al.*, *Modelación y optimización de biorreactores con membranas para el tratamiento de aguas residuales.* Revista CENIC Ciencias Químicas, 2013. **44**: p. 125-132.
123. Wu, J., *et al.*, *A bio-cake model for the soluble COD removal by the back-transport, adsorption and biodegradation processes in the submerged membrane bioreactor.* Desalination, 2013. **322**: p. 1-12.
124. Nagaoka, H., S. Ueda, y A. Miya, *Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process.* Water Science and Technology, 1996. **34**(9): p. 165-172.
125. Nagaoka, H. y H. Akoh, *Decomposition of EPS on the membrane surface and its influence on the fouling mechanism in MBRs.* Desalination, 2008. **231**(1-3): p. 150-155.
126. Judd, S., *A review of fouling of membrane bioreactors in sewage treatment.* Water Science and Technology, 2004. **49**(2): p. 229-235.
127. Yigit, N.O., *et al.*, *Membrane fouling in a pilot-scale submerged membrane bioreactor operated under various conditions.* Desalination, 2008. **231**: p. 124-132.
128. Comte, S., G. Guibaud, y M. Baudu, *Biosorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) resulting from activated sludge according to their type: soluble or bound.* Process Biochemistry, 2006. **41**(4): p. 815-823.
129. Lin, H., *et al.*, *A critical review of extracellular polymeric substances (EPSs) in membrane bioreactors: characteristics, roles in membrane fouling and control strategies.* Journal of Membrane Science, 2014. **460**: p. 110-125.
130. Cho, J., K.-G. Song, y K.-H. Ahn, *The activated sludge and microbial substances influences on membrane fouling in submerged membrane bioreactor: unstirred batch cell test.* Desalination, 2005. **183**(1-3): p. 425-429.
131. Ahmed, Z., *et al.*, *Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor.* Journal of Membrane Science, 2007. **287**(2): p. 211-218.
132. Ji, L. y J. Zhou, *Influence of aeration on microbial polymers and membrane fouling in submerged membrane bioreactors.* Journal of Membrane Science, 2006. **276**(1): p. 168-177.
133. Patsios, S. y A. Karabelas, *An investigation of the long-term filtration performance of a membrane bioreactor (MBR): the role of specific organic fractions.* Journal of Membrane Science, 2011. **372**(1): p. 102-115.
134. Rosenberger, S. y M. Kraume, *Filterability of activated sludge in membrane bioreactors.* Desalination, 2003. **151**(2): p. 195-200.
135. Yamato, N., *et al.*, *Difference in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) caused by membrane polymer materials.* Journal of Membrane Science, 2006. **280**(1): p. 911-919.
136. Pan, J.R., *et al.*, *Effect of sludge characteristics on membrane fouling in membrane bioreactors.* Journal of Membrane Science, 2010. **349**(1): p. 287-294.
137. Liu, H. y H.H. Fang, *Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges.* Journal of Biotechnology, 2002. **95**(3): p. 249-256.

138. Judd, S., *The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment*. 2010: Elsevier.
139. Drews, A., *et al., Influence of unsteady membrane bioreactor operation on EPS formation and filtration resistance.* Desalination, 2006. **192**(1-3): p. 1-9.
140. Rosenberger, S., *et al., The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes—six case studies of different European research groups.* Journal of Membrane Science, 2005. **263**(1): p. 113-126.
141. Rosenberger, S., *et al., Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment.* Water Research, 2006. **40**(4): p. 710-720.
142. Jeong, T.-Y., *et al., Characteristics of bio-fouling in a submerged MBR.* Desalination, 2007. **207**(1-3): p. 107-113.
143. Drews, A., *et al., Does fouling in MBRs depend on SMP?* Desalination, 2008. **231**(1-3): p. 141-149.
144. Paul, P. y C. Hartung, *Modelling of biological fouling propensity by inference in a side stream membrane bioreactor.* Desalination, 2008. **224**(1-3): p. 154-159.
145. Geng, Z. y E.R. Hall, *A comparative study of fouling-related properties of sludge from conventional and membrane enhanced biological phosphorus removal processes.* Water Research, 2007. **41**(19): p. 4329-4338.
146. Yao, M., B. Ladewig, y K. Zhang, *Identification of the change of soluble microbial products on membrane fouling in membrane bioreactor (MBR).* Desalination, 2011. **278**: p. 126–131.
147. Kim, M. y G. Nakhla, *Comparative studies on membrane fouling between two membrane-based biological nutrient removal systems.* Journal of Membrane Science, 2009. **331**(1): p. 91-99.
148. Wang, Z., Z. Wu, y S. Tang, *Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor.* Water Research, 2009. **43**(9): p. 2504-2512.
149. Marín, E., J.I. Pérez, y M.A. Gómez, *Behaviour of biopolymeric substances in the activated sludge of an MBR system working with high hydraulic retention time.* Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2017. **52**(12): p. 1184-1193.
150. Jiang, T., *et al., Characterization of soluble microbial products and their fouling impacts in membrane bioreactors.* Environmental Science and Technology, 2010. **44**(17): p. 6642-6648.
151. Wu, J., *et al., Effects of relaxation and backwashing conditions on fouling in membrane bioreactor.* Journal of Membrane Science, 2008. **324**(1): p. 26-32.
152. Jarusutthirak, C., G. Amy, y J.-P. Croué, *Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EfOM) isolates on NF and UF membranes.* Desalination, 2002. **145**(1): p. 247-255.
153. Wu, J. y X. Huang, *Effect of mixed liquor properties on fouling propensity in membrane bioreactors.* Journal of Membrane Science, 2009. **342**(1): p. 88-96.
154. Kayaalp, N., *et al., Correlation of filtration resistance with microbial polymeric substances extracted from membranes in a submerged membrane bioreactor.* Clean –Soil, Air, Water, 2014. **42**(12): p. 1712-1720.
155. Chen, W., *et al., An efficient approach based on bi-sensitivity analysis and genetic algorithm for calibration of activated sludge models.* Chemical Engineering Journal, 2015. **259**: p. 845-853.
156. Petersen, B., *et al., Evaluation of an ASM1 model calibration procedure on a municipal–industrial wastewater treatment plant.* Journal of Hydroinformatics, 2002. **4**: p. 15-38.
157. Petersen, B., *et al., Calibration of activated sludge models: a critical review of experimental designs*, in *Biotechnology for the Environment: Wastewater Treatment and Modeling, Waste Gas Handling*, S.N. Agathos, Reineke, W., Editor. 2003, Kluwer Academic Publishers Dordrecht, The Netherlands. p. 101-186.
158. Vanrolleghem, P.A., *et al., A comprehensive model calibration procedure for activated sludge models.* Proceedings of the Water Environment Federation, 2003. **2003**(9): p. 210-237.
159. Hulsbeek, J.J.W., *et al., A practical protocol for dynamic modeling of activated sludge systems.* Water Science and Technology, 2002. **45**(6): p. 127-136.

160. Meijer, S.C.F., M.C.M. van Loosdrecht, y J.J. Heijnen, *Metabolic modelling of full-scale biological nitrogen removal and phosphorous removing WWTP's.* Water Research, 2001. **35**: p. 2711-2723.
161. Meijer, S.C.F., *et al.*, *Error diagnostics and data reconcilation for activated sludge modelling using mass balances.* Water Science and Technology, 2002. **45**(6): p. 145-156.
162. Sin, G., *et al.*, *A critical comparison of systematic calibration protocols for activated sludge models: A SWOT analysis.* Water Research, 2005. **39**(12): p. 2459-2474.
163. Langergraber, G., *et al.*, *A guideline for simulation studies of wastewater treatment plants.* Water Science and Technology, 2004. **50**(7): p. 131-138.
164. Brun, R., *et al.*, *Practical identifiability of ASM2d parameters—systematic selection and tuning of parameter subsets.* Water Research, 2002. **36**(16): p. 4113-4127.
165. Gerardi, M.H., *Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process.* . 2002, New York: John Wiley and Sons, Inc. 208.
166. Gujer, W., *et al.*, *Activated sludge model No.3.* Water Science Technology, 1999. **39**(1): p. 183-193.
167. Vanrolleghem, P.A., *et al.*, *Estimating (combinations of) Activated Sludge Model No. 1 parameters and components by respirometry.* Water Science and Technology, 1999. **39**(1): p. 195-214.
168. Hauduc, H., *et al.*, *A systematic approach for model verification: application on seven published activated sludge models.* Water Science and Technology, 2010. **61**(4): p. 825-839.
169. Foley, G., *A review of factors affecting filter cake properties in dead-end microfiltration of microbial suspensions.* Journal of Membrane Science, 2006. **274**(1): p. 38-46.
170. Kuberkar, V.T. y R.H. Davis, *Effects of added yeast on protein transmission and flux in cross-flow membrane microfiltration.* Biotechnology Progress, 1999. **15**(3): p. 472-479.
171. Güell, C., P. Czekaj, y R. Davis, *Microfiltration of protein mixtures and the effects of yeast on membrane fouling.* Journal of Membrane Science, 1999. **155**(1): p. 113-122.
172. Broeckmann, A., *et al.*, *Modeling of pore blocking and cake layer formation in membrane filtration for wastewater treatment.* Desalination, 2006. **189**(1-3): p. 97-109.
173. Petersen, B., *calibration, identifiability and optimal experimental design of activated sludge models*. 2000, Universiteit Gent: Belgium. p. 362.
174. Weijers, S.R. y P.A. Vanrolleghem, *A procedure for selecting best identifiable parameters in calibrating activated sludge model no. 1 to full scale plant data.* Water Science and Technology, 1997. **36**(5): p. 125-134.
175. Keskitalo, J. y K. Leiviskä, *Application of evolutionary optimisers in data-based calibration of Activated Sludge Models.* Expert Systems with Applications, 2012. **39**(7): p. 6609-6617.
176. Ersahin, M.E., *et al.*, *Characteristics and role of dynamic membrane layer in anaerobic membrane bioreactors.* Biotechnology and Bioengineering, 2016. **113**(4): p. 761-771.
177. Braak, E., *Aération pour le décolmatage dans les bioréacteurs à membranes immergées pour le traitement des eaux usées: impact sur le milieu biologique et la filtration*. 2012. l'Institut National Polytechnique de Toulouse, INPT: France.
178. Delgado, L.F., *et al.*, *Effect of cytostatic drugs on microbial behaviour in membrane bioreactor system.* Bioresource Technology, 2010. **101**(2): p. 527-536.
179. Di Bella, G., *et al.*, *Performance of a MBR pilot plant treating high strength wastewater subject to salinity increase: analysis of biomass activity and fouling behaviour.* Bioresource Technology, 2013. **147**: p. 614-618.
180. Vivekanandan, B. y A.S. Rao, *Estimation of yield, growth rate, decay rate, and half-saturation coefficients of ASM1 model parameters.* International Journal of Environmental Research, 2017. **11**(4): p. 415-423.
181. Strotmann, U., *et al.*, *Evaluation of a respirometric test method to determine the heterotrophic yield coefficient of activated sludge bacteria.* Chemosphere, 1999. **38**(15): p. 3555-3570.
182. Bing-Jie, N. y Y. Han-Qing, *Simulation of heterotrophic storage and growth processes in activated sludge under aerobic conditions.* Chemical Engineering Journal, 2008. **140**: p. 101-109.

183. Saroj, D.P., *et al.*, *Modeling and simulation of membrane bioreactors by incorporating simultaneous storage and growth concept: an especial attention to fouling while modeling the biological process.* Desalination, 2008. **221**: p. 475-482.
184. Nuhoglu, A., B. Keskinler, y E. Yildiz, *Mathematical modelling of the activated sludge process -the Erzincan case.* Process Biochemistry, 2005. **40**: p. 2467–2473.
185. Çığgın, A.S., *et al.*, *Respirometric evaluation and modelling of acetate utilization in sequencing batch reactor under pulse and continuous feeding.* Bioresource Technology, 2012. **107**: p. 61-69.
186. Karahan, O., D. Orhon, y M.C. van Loosdrecht, *Simultaneous storage and utilization of polyhydroxyalkanoates and glycogen under aerobic conditions.* Water Science and Technology, 2008. **58**(4): p. 945-951.
187. Ferrai, M., G. Guglielmi, y G. Andreottola, *Modelling respirometric tests for the assessment of kinetic and stoichiometric parameters on MBBR biofilm for municipal wastewater treatment.* Environmental Modelling and Software, 2010. **25**(5): p. 626-632.
188. Karahan, Ö., M. van Loosdrecht, y D. Orhon, *Modeling the utilization of starch by activated sludge for simultaneous substrate storage and microbial growth.* Biotechnology and Bioengineering, 2006. **94**(1): p. 43-53.
189. Jiang, T., *et al.*, *Calibrating a side-stream membrane bioreactor using Activated Sludge Model No. 1.* Water Science and Technology, 2005. **52**(10-11): p. 359-367.
190. Germain, E., T. Stephenson, y P. Pearce, *Biomass characteristics and membrane aeration: toward a better understanding of membrane fouling in submerged membrane bioreactors (MBRs).* Biotechnology and Bioengineering, 2005. **90**(3): p. 316-322.
191. Ueda, T. y K. Hata, *Treatment of domestic sewage from rural settlements by a membrane bioreactor.* Water Science and Technology, 1996. **34**(9): p. 186-196.
192. Fan, F.S. y H. Zhou, *Interrelated Effects of Aeration and Mixed Liquor Fractions on Membrane Fouling for Submerged Membrane Bioreactor Processes in Wastewater Treatment.* Environmental Science and Technology, 2007. **41**(7): p. 2523-2528.
193. Zubair, A., *et al.*, *Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor.* Journal of Membrane Science, 2007. **287**(2): p. 211-218.
194. Ma, B.C., *et al.*, *Correlation between dissolved oxygen concentration, microbial community and membrane permeability in a membrane bioreactor.* Process Biochemistry, 2006. **41**(5): p. 1165-1172.
195. Lee, W., S. Kang, y H. Shin, *Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors.* Journal of Membrane Science, 2003. **216**: p. 217-227.
196. Janus, T., *Modelling and simulation of membrane bioreactors for wastewater treatment*, in *Faculty of Technology School of Engineering, Media and Sustainable Development*. 2013, Monfort: Leicester.

ANEXOS

Anexo 1. Biorreactor con membranas sumergidas a escala de laboratorio empleado por Zarragoitia-González [39].



Anexo 2. Características de las aguas residuales empleadas en los experimentos realizados por Zarragoitia-González [39].

Experimentos		X_{SST} (mg L^{-1})	XC_B (mgDQO L^{-1})	X_U (mgDQO L^{-1})	S_B (mgDQO L^{-1})	S_U (mgDQO L^{-1})	$S_{SMP}=S_{UAP}+S_{BAP}$ $S_{UAP}=0$ (mgDQO L^{-1})
A	*media*	35	70	55	*170	30	60
	intervalo	25-40	55-78	48-73	160-240 ***86-190**	25-35	50-74
B	*media*	40	90	25	87	18	23
	intervalo	30-45	70-100	20-38	80-125 ***40-105**	15-24	20-40
C	*media*	50	70	40	160	10	60
	intervalo	45-65	60-75	35-57	178-249 ***114-194**	8-17	55-64
D	*media*	42	80	24	90	22	40
	intervalo	35-48	67-88	19-32	110-145 ***63-110**	19-31	35-47

***Corrección de la S_B, excluyendo los PMS.**

Anexo 3. Condiciones de operación de los experimentos realizados por Zarragoitia-González [39].

Experimentos	q_a (L m^{-2} s^{-1})	t_f (min)	t_{pf} (min)	t_{aBG} (min)	t_{paBG} (min)	EL (días)	J (m^3 m^{-2} d^{-1})
A	6	16	2	8	2	30	0.3
B	11	6	3	6	1	40	0.25
C	11	10	4	8	2	40	0.25
D	15	12	4	8	2	50	0.25

Anexo 4. Biorreactor con membranas sumergidas piloto de Purpan, Toulouse, Francia.



Anexo 5. Muestreador automático instalado en la entrada del BMS piloto.



Anexo 6. Coeficientes estequiométricos del modelo.

No.	Nombre	Símbolo	Valor	Referencia
1	Coeficiente de rendimiento heterótrofo basado en S_B (Aerobio) ($gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$)	$Y_{SB_OHO,Ox}$	0.67	[31, 32]
2	Coeficiente de rendimiento autótrofo ($gDQO_{XANO}$ $(gN_{SNOx})^{-1}$)	Y_{ANO}	0.24	[31, 32, 166]
3	Coeficiente de rendimiento de formación de $X_{OHO,Stor}$ basado en S_{UAP} (Anóxico) ($gDQO_{XOHO,Stor}$ $(gDQO_{SUAP})^{-1}$)	$Y_{SUAP_Stor,Ax}$	0.8	[45, 162]
4	Coeficiente de rendimiento de formación de $X_{OHO,Stor}$ basado en S_{UAP} (Aerobio) ($gDQO_{XOHO,Stor}$ $(gDQO_{SUAP})^{-1}$)	$Y_{SUAP_Stor,Ox}$	0.85	[45, 162]
5	Coeficiente de rendimiento de formación de $X_{OHO,Stor}$ basado en S_{BAP} (Anóxico) ($gDQO_{XOHO,Stor}$ $(gDQO_{SBAP})^{-1}$)	$Y_{SBAP_Stor,Ax}$	0.8	[45, 162]
6	Coeficiente de rendimiento de formación de $X_{OHO,Stor}$ basado en S_{BAP} (Aerobio) ($gDQO_{XOHO,Stor}$ $(gDQO_{SBAP})^{-1}$)	$Y_{SBAP_Stor,Ox}$	0.85	[45, 162]
7	Coeficiente de rendimiento de formación de $X_{OHO,Stor}$ basado en S_B (Anóxico) ($gDQO_{XOHO,Stor}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$)	$Y_{SB_Stor,Ax}$	0.8	[32, 166]
8	Coeficiente de rendimiento de formación de $X_{OHO,Stor}$ basado en S_B (Aerobio) ($gDQO_{XOHO,Stor}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$)	$Y_{SB_Stor,Ox}$	0.85	[32, 166]
9	Coeficiente de rendimiento heterótrofo basado en $X_{OHO,Stor}$ (Anóxico) ($gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{XOHO,Stor})^{-1}$)	$Y_{Stor_OHO,Ax}$	0.54	[32, 166]
10	Coeficiente de rendimiento heterótrofo basado en $X_{OHO,Stor}$ (Aerobio) ($gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{XOHO,Stor})^{-1}$)	$Y_{Stor_OHO,Ox}$	0.63	[32, 166]
11	Coeficiente de rendimiento heterótrofo basado en S_{UAP} (Anóxico) ($gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SUAP})^{-1}$)	$Y_{SUAP_OHO,Ax}$	0.59	[45]
12	Coeficiente de rendimiento heterótrofo basado en S_{UAP} (Aerobio) ($gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SUAP})^{-1}$)	$Y_{SUAP_OHO,Ox}$	0.67	[45]
13	Coeficiente de rendimiento heterótrofo basado en S_{BAP} (Anóxico) ($gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SBAP})^{-1}$)	$Y_{SBAP_OHO,Ax}$	0.59	[45]
14	Coeficiente de rendimiento heterótrofo basado en S_{BAP} (Aerobio) ($gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SBAP})^{-1}$)	$Y_{SBAP_OHO,Ox}$	0.67	[45]
15	Coeficiente de rendimiento heterótrofo basado en S_B (Anóxico) ($gDQO_{XOHO}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$)	$Y_{SB_OHO,Ax}$	0.59	[45, 162]
16	Coeficiente de formación de PAU basado en $X_{OHO,Stor}$ (Anóxico) ($gDQO_{SUAP}$ $(gDQO_{XOHO,Stor})^{-1}$)	$\gamma_{Stor_SUAP,Ax}$	0.2	[45]
17	Coeficiente de formación de PAU basado en $X_{OHO,Stor}$ (Aerobio) ($gDQO_{SUAP}$ $(gDQO_{XOHO,Stor})^{-1}$)	$\gamma_{Stor_SUAP,Ox}$	0.2	[45]
18	Coeficiente de formación de PAU basado en S_{NHx} (Aerobio) ($gDQO_{SUAP}$ $(gN_{SNHx})^{-1}$)	$\gamma_{SNHx_SUAP,Ox}$	0.1	[45]
19	Coeficiente de formación de PAU basado en S_B (Anóxico) ($gDQO_{SUAP}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$)	$\gamma_{SB_SUAP,Ax}$	0.3	[45]
20	Coeficiente de formación de PAU basado en S_B (Aerobio) ($gDQO_{SUAP}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$)	$\gamma_{SB_SUAP,Ox}$	0.3	[45]
21	Fracción de SPE asociadas al crecimiento de los X_{OHO}(Anóxico) ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$)	$\gamma_{OHO_XEPS_G,Ax}$	0.12	[94]
22	Fracción de SPE asociadas al crecimiento de los X_{OHO} (Aerobio) ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$)	$\gamma_{OHO_XEPS_G,Ox}$	0.12	[94]
23	Fracción de SPE asociadas a la muerte celular de los X_{OHO} (Anóxico) ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$)	$\gamma_{OHO_XEPS_D,Ax}$	0.05	[94]
24	Fracción de SPE asociadas a la muerte celular de los X_{OHO} (Aerobio) ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$)	$\gamma_{OHO_XEPS_D,Ox}$	0.05	[94]

Anexo 6. Coeficientes estequiométricos del modelo (Continuación).

No.	Nombre	Símbolo	Valor	Referencia
25	Fracción de SPE asociadas al crecimiento de los X_{ANO} (Aerobio) ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XANO})^{-1}$)	$\gamma_{ANO_XEPS_G,Ox}$	0.12	[94]
26	Fracción de SPE asociadas a la muerte celular de los X_{ANO} (Anóxico) ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XANO})^{-1}$)	$\gamma_{ANO_XEPS_D,Ax}$	0.05	[94]
27	Fracción de SPE asociadas a la muerte celular de los X_{ANO} (Aerobio) ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XANO})^{-1}$)	$\gamma_{ANO_XEPS_D,Ox}$	0.05	[94]
28	Coeficiente de formación de PAB basado en X_{OHO} (Anóxico) ($gDQO_{SBAP}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$)	$\gamma_{OHO_SBAP,Ax}$	0.1	[45]
29	Fracción de PAB asociadas a la muerte celular de los X_{OHO} (Aerobio) ($gDQO_{SBAP}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$)	$\gamma_{OHO_SBAP,Ox}$	0.1	[45]
30	Fracción de PAB asociadas a la muerte celular de los X_{ANO} (Anóxico) ($gDQO_{SBAP}$ $(gDQO_{XANO})^{-1}$)	$\gamma_{ANO_SBAP,Ax}$	0.1	[45]
31	Fracción de PAB asociadas a la muerte celular de los X_{ANO} (Aerobio) ($gDQO_{SBAP}$ $(gDQO_{XANO})^{-1}$)	$\gamma_{ANO_SBAP,Ox}$	0.1	[45]
32	Fracción de X_U generada durante la muerte celular ($gDQO_{XU}$ $(gDQO_{XBio})^{-1}$)	$f_{XU_Bio,lys}$	0.2	[32, 166]
33	Fracción de S_B generada durante la hidrólisis de X_{EPS} ($gDQO_{SB}$ $(gDQO_{XEPS})^{-1}$)	$f_{SB_XEPS,hyd}$	0.4	[94]
34	Fracción de S_U generada durante la hidrólisis de X_{CB} ($gDQO_{SU}$ $(gDQO_{XCB})^{-1}$)	$f_{SU_XCB,hyd}$	0	[32, 166]
35	Contenido de N en X_U (gN $(gDQO_{XU})^{-1}$)	i_{N_XU}	0.02	[32, 166]
36	Contenido de N en X_{EPS} (gN $(gDQO_{XEPS})^{-1}$)	i_{N_XEPS}	0.07	[196]
37	Contenido de N en XC_B (gN $(gDQO_{XCB})^{-1}$)	i_{N_XCB}	0.04	[32, 166]
38	Contenido de N en X_{Bio} (gN $(gDQO_{XBio})^{-1}$)	i_{N_XBio}	0.07	[32, 166]
39	Contenido de N en S_{UAP} (gN $(gDQO_{SUAP})^{-1}$)	i_{N_SUAP}	0.03	[45]
40	Contenido de N en S_U (gN $(gDQO_{SU})^{-1}$)	i_{N_SU}	0.01	[32, 166]
41	Contenido de N en S_{BAP} (gN $(gDQO_{SBAP})^{-1}$)	i_{N_SBAP}	0.02	[45]
42	Contenido de N en S_B (gN $(gDQO_{SB})^{-1}$)	i_{N_SB}	0.03	[32, 166]
43	Factor de conversión de N_2 en DQO ($gDQO$ gN^{-1})	i_{COD_N2}	-1.71	[31, 32, 166]
44	Factor de conversión para la reducción de NO_3 a N_2	$i_{NO3,N2}$	2.86	[31, 32, 166]
45	Factor de conversión de NO_3 en DQO ($gDQO$ gN^{-1})	i_{COD_NO3}	-4.57	[31, 32, 166]
46	Factor de conversión de NO_3 en carga	i_{Charge_SNOx}	-0.071	[31, 32, 166]
47	Factor de conversión de NHx en carga	i_{Charge_SNHx}	0.071	[31, 32, 166]
48	Fracción de S_B almacenado ($gDQO_{SSTO}$ $(gDQO_{SB})^{-1}$)	f_{STO}	0.67	[45, 84]

Anexo 7. Parámetros cinéticos del modelo.

No.	Nombre	Símbolo	Valor	Referencia
1	Velocidad máxima específica de la hidrólisis de XC_B ($gDQO_{XCB}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$ d^{-1})	$q_{XCB_SB,hyd}$	3	[32, 166]
2	Coeficiente de saturación media para XC_B/X_{OHO} ($gDQO_{XCB}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$)	$K_{XCB,hyd}$	1	[32, 166]
3	Constante de velocidad de almacenamiento de $X_{OHO,Stor}$ basado en S_B ($gDQO_{SB}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$ d^{-1})	q_{SB_Stor}	5	[32, 166]
4	Constante de velocidad de almacenamiento de $X_{OHO,Stor}$ basado en S_{UAP} ($gDQO_{SUAP}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$ d^{-1})	q_{SUAP_Stor}	1.53	[45]
5	Constante de velocidad de almacenamiento de $X_{OHO,Stor}$ basado en S_{BAP} ($gDQO_{SBAP}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$ d^{-1})	q_{SBAP_Stor}	0.057	[45]
6	Velocidad máxima de crecimiento de X_{OHO} (d^{-1})	$\mu_{OHO,Max}$	2	[32, 166]
7	Factor de corrección para el crecimiento de los X_{OHO} en condiciones anóxicas	$\eta_{uOHO,Ax}$	0.6	[32, 166]
8	Coeficiente de saturación media para S_B ($mgDQO\ L^{-1}$)	$K_{SB,OHO}$	2	[32, 166]
9	Coeficiente de saturación media para $X_{OHO,Stor}/X_{OHO}$ ($gDQOX_{OHO,Stor}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$)	$K_{Stor,OHO}$	1	[32, 166]
10	Velocidad de respiración endógena de los X_{OHO} (Aerobio) (d^{-1})	$m_{OHO,Ox}$	0.2	[32, 166]
11	Velocidad de respiración endógena de los X_{OHO} (Anóxico) (d^{-1})	$m_{OHO,Ax}$	0.1	[32, 166]
12	Velocidad de respiración endógena de los $X_{OHO,Stor}$ (Aerobio) (d^{-1})	$m_{Stor,Ox}$	0.2	[32, 166]
13	Velocidad de respiración endógena de los $X_{OHO,Stor}$ (Anóxico) (d^{-1})	$m_{Stor,Ax}$	0.1	[32, 166]
14	Coeficiente de saturación media para S_{O2} (Heterótrofos) ($mgO_2\ L^{-1}$)	$K_{O2,OHO}$	0.2	[32, 166]
15	Coeficiente de saturación media para S_{NOx} (Heterótrofos)($mgN\ L^{-1}$)	$K_{NOx,OHO}$	0.5	[32, 166]
16	Coeficiente de saturación media para S_{NHx} (Heterótrofos)($mgN\ L^{-1}$)	$K_{NHx,OHO}$	0.01	[32, 166]
17	Coeficiente de saturación media para S_{ALK} para X_{OHO} (Heterótrofos) ($mmolHCO_3^-\ L^{-1}$)	$K_{ALK,OHO}$	0.1	[32, 166]
18	Velocidad máxima de crecimiento de los X_{ANO} (d^{-1})	$\mu_{ANO,Max}$	1	[32, 166]
19	Velocidad de respiración endógena de los X_{ANO} (Aerobio) (d^{-1})	$m_{ANO,Ox}$	0.15	[32, 166]
20	Velocidad de respiración endógena de los X_{ANO} (Anóxico) (d^{-1})	$m_{ANO,Ax}$	0.05	[32, 166]
21	Coeficiente de saturación media para SO_2 (Autótrofos) ($mgO_2\ L^{-1}$)	$K_{O2,ANO}$	0.5	[32, 166]
22	Coeficiente de saturación media para S_{NHx} (Autótrofos)($mgN\ L^{-1}$)	$K_{NHx,ANO}$	1	[32, 166]
23	Coeficiente de saturación media para S_{ALK} (Autótrofos) ($mmolHCO_3^-\ L^{-1}$)	$K_{ALK,ANO}$	0.5	[32, 166]
24	Coeficiente de saturación media para S_{UAP} (Heterótrofos)($mgDQO\ L^{-1}$)	$K_{UAP,OHO}$	100	[89]
25	Coeficiente de saturación media para S_{BAP} (Heterótrofos)($mgDQO\ L^{-1}$)	$K_{BAP,OHO}$	85	[89]
26	Velocidad máxima específica de la hidrólisis de X_{EPS} ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$ d^{-1})	$q_{XEPS_SBAP,hyd}$	0.4	[94]
27	Coeficiente de saturación media para X_{EPS}/X_{Bio} ($gDQO_{XEPS}$ $(gDQO_{XOHO})^{-1}$)	$K_{EPS,hyd}$	1	Este estudio

Anexo 8. Concentración de sólidos suspendidos totales en la alimentación y en el interior del BMS piloto

Tiempo	**SST en la alimentación**		**Tiempo**	**SST en el reactor**	
Semana	*Valor medio* ($g\ L^{-1}$)	*Error medio* ($g\ L^{-1}$)	*Días*	*Valor medio* ($g\ L^{-1}$)	*Error medio* ($g\ L^{-1}$)
1	0.19	0.01	*8*	4.36	0.01
2	0.14	0.01	*15*	5.45	0.03
3	0.07	0.01	*22*	5.40	0.01
4	0.07	0.00	*29*	4.85	0.02
5	0.14	0.00	*36*	3.67	0.01
6	0.12	0.00	*43*	3.69	0.00
7	0.17	0.00	*50*	4.52	0.03
8	0.28	0.00	*57*	4.13	0.01

Anexo 9. Demanda química de oxígeno de la alimentación, el sobrenadante y el permeado en el BMS piloto

Tiempo	**Alimentación**		**Permeado**		**Tiempo**	**Sobrenadante**	
Semana	*Valor medio* ($mgDQO\ L^{-1}$)	*Error medio* ($mgDQO\ L^{-1}$)	*Valor medio* ($mgDQO\ L^{-1}$)	*Error medio* ($mgDQO\ L^{-1}$)	*Días*	*Valor medio* ($mgDQO\ L^{-1}$)	*Error medio* ($mgDQO\ L^{-1}$)
1	564.3	1.5	9.0	1.0	8	54.7	1.5
2	459.0	1.0	38.7	0.6	15	59.0	0.0
3	468.0	1.0	32.0	0.0	22	61.0	0.0
4	468.3	0.6	32.0	0.0	29	59.0	0.0
5	382.7	0.6	11.7	0.6	36	41.0	0.0
6	448.0	1.0	20.0	0.0	43	48.0	0.0
7	473.7	0.6	25.3	0.6	50	43.0	0.0
8	542.3	0.6	32.7	0.6	57	61.0	0.0

Anexo 10. Nitrógeno en la alimentación del BMS piloto

Tiempo	Nitrógeno total		Amonio	
Semana	*Valor medio (mgN L^{-1})*	*Error medio (mgN L^{-1})*	*Valor medio (mgN L^{-1})*	*Error medio (mgN L^{-1})*
1	88	0.6	41	0.0
2	77	0.0	52	0.0
3	76	0.0	57	0.0
4	87	0.0	63	0.0
5	78	0.0	51	0.0
6	75	0.0	53	0.0
7	83	0.6	57	0.0
8	84	0.0	61	0.0

Anexo 11. Nitrógeno en el permeado

Tiempo	Nitrógeno total		Amonio		Nitrato		Nitrito	
Semana	*Valor medio (mgN L^{-1})*	*Error medio (mgN L^{-1})*	*Valor medio (mgN L^{-1})*	*Error medio (mgN L^{-1})*	*Valor medio (mgN L^{-1})*	*Error medio (mgN L^{-1})*	*Valor medio (mgN L^{-1})*	*Error medio (mgN L^{-1})*
1	74	0.00	1	0.00	64	0.00	0.70	0.00
2	44	0.00	1	0.00	35	0.00	0.41	0.00
3	39	0.00	1	0.00	39	0.00	0.17	0.00
4	54	0.00	0	0.00	48	0.00	0.13	0.00
5	48	0.00	0	0.00	45	0.00	0.25	0.00
6	46	0.00	0	0.00	46	0.00	0.24	0.00
7	33	0.00	1	0.00	28	0.00	0.40	0.00
8	17	0.00	2	0.00	7	0.00	0.33	0.00

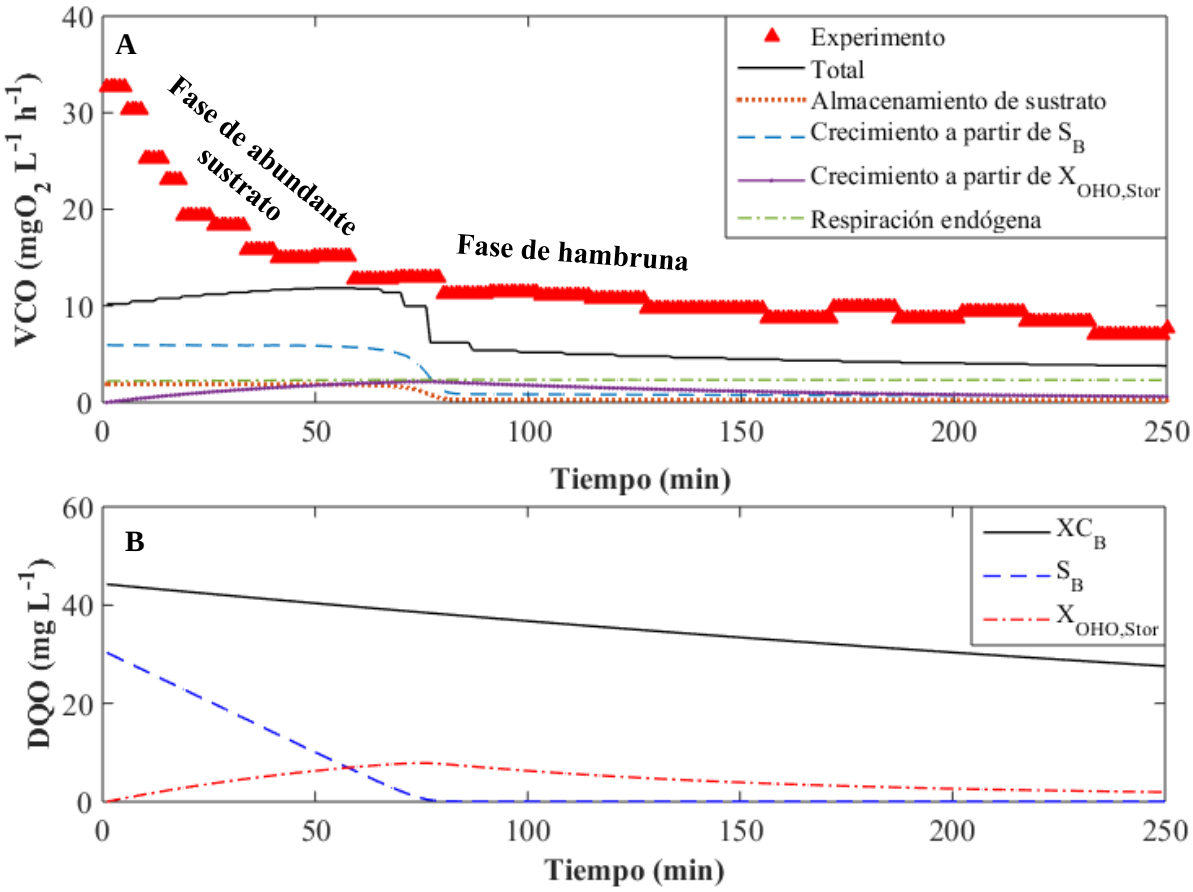
Anexo 12. Condiciones y resultados obtenidos durante las pruebas respirométricas empleando los lodos del BMS piloto

No.	Volumen de lodo (mL)	Volumen de la disolución madre (mL)	Concentración de acetato (mgDQO L^{-1})	Oxígeno consumido (mgO_2 L^{-1})
1	1560	30	103	31.6
2	1500	50	176	55.7
3	1500	70	243	62.3
4	1500	90	309	83.5
5	1500	130	435	120.2

Anexo 13. Cálculo del nivel de identificación paramétrica del modelo MBS1 empleado para la simulación de los datos experimentales reportados por Zarragoitia-González [39]

Parámetros	Sensibilidad relativa normalizada			Clase		Nivel de identificación paramétrica		
	DQO	*SST*	*SPE enlazadas*	*Valor*	*Referencia*	*DQO*	*SST*	*SPE enlazadas*
$f_{XU_Bio,lys}$	1.92E-06	3.82E-01	2.36E-06	1	[164]	0.00	0.38	0.00
$f_{SU_XCB,hyd}$	4.59E-06	3.75E-06	4.57E-06	-	[164]	-	-	-
$q_{XEPS_SBAP,hyd}$	5.27E-06	2.62E-04	5.33E-01	3	Este estudio	0.00	0.00	1.60
$K_{XEPS,hyd}$	9.03E-06	2.56E-04	5.86E-01	3	Este estudio	0.00	0.00	1.76
$K_{XCB,hyd}$	6.03E-05	4.04E-04	2.70E-06	3	[164]	0.00	0.00	0.00
$q_{XCB_SB,hyd}$	1.62E-04	8.34E-04	6.85E-06	3	[164]	0.00	0.00	0.00
$K_{O2,OHO}$	3.60E-04	4.03E-03	4.43E-04	3	[164]	0.00	0.01	0.00
$K_{UAP,OHO}$	9.32E-04	1.03E-03	4.74E-03	3	Este estudio	0.00	0.00	0.01
$\gamma_{OHO_SBAP,Ox}$	1.62E-03	2.24E-02	2.25E-02	2	Este estudio	0.00	0.04	0.04
$Y_{SBAP_OHO,Ox}$	5.73E-03	7.89E-02	7.80E-02	2	Este estudio	0.01	0.16	0.16
$\gamma_{OHO_XEPS_D,Ox}$	6.31E-03	1.84E-02	1.82E-01	2	Este estudio	0.01	0.04	0.36
$f_{SB_XEPS,hyd}$	1.68E-02	1.53E-02	1.47E-02	2	Este estudio	0.03	0.03	0.03
$K_{SB,OHO}$	1.87E-02	1.87E-02	1.87E-02	3	[164]	0.06	0.06	0.06
$K_{BAP,OHO}$	8.05E-02	7.20E-02	7.11E-02	3	Este estudio	0.24	0.22	0.21
$\mu_{OHO_SMP,\ Max}$	1.09E-01	1.01E-01	8.42E-02	3	Este estudio	0.33	0.30	0.25
$\gamma_{OHO_XEPS_G,Ox}$	1.17E-01	1.31E-01	2.41E-01	2	Este estudio	0.23	0.26	0.48
$\gamma_{SB_SUAP,Ox}$	1.31E-01	2.24E-01	2.30E-01	2	Este estudio	0.26	0.45	0.46
$Y_{SUAP_OHO,Ox}$	2.22E-01	3.79E-01	3.89E-01	2	Este estudio	0.44	0.76	0.78
$Y_{SB_OHO,Ox}$	4.42E-01	1.73E-01	1.78E-01	2	[164]	0.88	0.35	0.36
$m_{OHO,Ox}$	8.33E-01	1.00E+00	7.99E-01	2	[164]	1.67	2.00	1.60
$\mu_{OHO,Max}$	1.00E+00	9.89E-01	1.00E+00	3	[164]	3.00	2.97	3.00

Anexo 14. La tasa de respiración (A) y el comportamiento del sustrato expresado como DQO (B) para los procesos individuales durante la degradación de 500 mL de agua residual hospitalaria empleando la teoría M2 en el proceso de calibración y los valores de los parámetros calibrados obtenidos para el acetato (468 mgDQO L^{-1}).



Anexo 15. Cálculo del nivel de identificación paramétrica del modelo biológico global empleado para la a simulación del funcionamiento del BMS piloto

Parámetros	Sensibilidad relativa normalizada				Clase		Nivel de identificación paramétrica			
	DQO	S_{NHx}	S_{NOx}	*SST*	*Valor*	*Referencia*	*DQO*	S_{NHx}	S_{NOx}	*SST*
$Y_{SB_OHO,Ox}$	0.08	0.22	0.09	0.09	1	[164]	0.08	0.22	0.09	0.09
Y_{ANO}	0.06	0.23	0.01	0.05	1	Este estudio	0.06	0.23	0.01	0.05
$Y_{SUAP_Stor,Ax}$	0.00	0.08	0.04	0.16	2	Este estudio	0.01	0.16	0.07	0.31
$Y_{SUAP_Stor,Ox}$	0.01	0.23	0.13	0.12	2	Este estudio	0.03	0.46	0.26	0.24
$Y_{SBAP_Stor,Ax}$	0.00	0.00	0.00	0.01	2	Este estudio	0.00	0.01	0.00	0.02
$Y_{SBAP_Stor,Ox}$	0.00	0.01	0.01	0.01	2	Este estudio	0.00	0.02	0.01	0.01
$Y_{SB_Stor,Ax}$	0.02	0.51	0.22	1.00	2	Este estudio	0.04	1.02	0.45	2.00
$Y_{SB_Stor,Ox}$	0.05	1.00	0.55	0.49	2	Este estudio	0.10	2.00	1.11	0.98
$Y_{Stor_OHO,Ax}$	0.12	0.41	0.21	0.76	2	Este estudio	0.23	0.83	0.41	1.52
$Y_{Stor_OHO,Ox}$	0.17	0.97	0.52	0.48	2	Este estudio	0.35	1.94	1.03	0.95
$Y_{SUAP_OHO,Ax}$	0.05	0.03	0.00	0.07	2	Este estudio	0.10	0.05	0.01	0.14
$Y_{SUAP_OHO,Ox}$	0.09	0.06	0.04	0.04	2	Este estudio	0.17	0.12	0.08	0.07
$Y_{SBAP_OHO,Ax}$	0.16	0.03	0.00	0.11	2	Este estudio	0.31	0.06	0.01	0.22
$Y_{SBAP_OHO,Ox}$	0.34	0.08	0.08	0.03	2	Este estudio	0.69	0.15	0.15	0.07
$Y_{SB_OHO,Ax}$	0.06	0.13	0.04	0.21	2	Este estudio	0.12	0.25	0.08	0.42
$\gamma_{Stor_SUAP,Ax}$	0.15	0.08	0.01	0.21	2	Este estudio	0.29	0.16	0.02	0.41
$\gamma_{Stor_SUAP,Ox}$	0.25	0.18	0.11	0.11	2	Este estudio	0.51	0.36	0.22	0.22
$\gamma_{SNHx_SUAP,Ox}$	0.06	0.04	0.01	0.03	2	Este estudio	0.11	0.09	0.01	0.07
$\gamma_{SB_SUAP,Ax}$	0.09	0.05	0.00	0.12	2	Este estudio	0.18	0.10	0.01	0.25
$\gamma_{SB_SUAP,Ox}$	0.11	0.08	0.05	0.04	2	Este estudio	0.21	0.15	0.09	0.09
$\gamma_{OHO_XEPS_G,Ax}$	0.12	0.02	0.00	0.00	2	Este estudio	0.24	0.04	0.00	0.00

Anexo 15. Cálculo del nivel de identificación paramétrica del modelo biológico global empleado para la a simulación del funcionamiento del BMS piloto (Continuación)

Parámetros	Sensibilidad relativa normalizada				Clase		Nivel de identificación paramétrica			
	DQO	S_{NHx}	S_{NOx}	*SST*	*Valor*	*Referencia*	*DQO*	S_{NHx}	S_{NOx}	***SST***
$\gamma_{OHO_XEPS_G,Ox}$	0.30	0.05	0.00	0.00	2	Este estudio	0.60	0.10	0.01	0.01
$\gamma_{OHO_XEPS_D,Ax}$	0.02	0.02	0.00	0.03	2	Este estudio	0.05	0.03	0.01	0.06
$\gamma_{OHO_XEPS_D,Ox}$	0.08	0.05	0.02	0.01	2	Este estudio	0.15	0.10	0.04	0.03
$\gamma_{ANO_XEPS_G,Ox}$	0.02	0.01	0.12	0.00	2	Este estudio	0.04	0.02	0.23	0.00
$\gamma_{ANO_XEPS_D,Ax}$	0.00	0.00	0.00	0.00	2	Este estudio	0.00	0.00	0.00	0.00
$\gamma_{ANO_XEPS_D,Ox}$	0.01	0.00	0.00	0.00	2	Este estudio	0.01	0.01	0.00	0.00
$\gamma_{OHO_SBAP,Ax}$	0.09	0.02	0.00	0.06	2	Este estudio	0.17	0.04	0.00	0.12
$\gamma_{OHO_SBAP,Ox}$	0.26	0.06	0.06	0.02	2	Este estudio	0.51	0.11	0.12	0.05
$\gamma_{ANO_SBAP,Ax}$	0.01	0.00	0.00	0.00	2	Este estudio	0.01	0.00	0.00	0.01
$\gamma_{ANO_SBAP,Ox}$	0.02	0.00	0.00	0.00	2	Este estudio	0.04	0.01	0.01	0.00
$f_{XU_Bio,lys}$	0.00	0.71	0.24	0.24	1	[164]	0.00	0.71	0.24	0.24
$f_{SB_XEPS,hyd}$	0.29	0.03	0.02	0.03	2	Este estudio	0.57	0.05	0.03	0.06
$f_{SU_XCB,hyd}$	0.16	0.01	0.01	0.02	-	[164]	0.16	0.01	0.01	0.02
f_{STO}	1.00	0.55	0.11	0.06	2	Este estudio	2.00	1.09	0.22	0.12
$q_{XCB_SB,hyd}$	0.00	0.06	0.01	0.01	3	[164]	0.01	0.18	0.03	0.03
$K_{XCB,hyd}$	0.00	0.06	0.01	0.01	3	[164]	0.01	0.18	0.04	0.03
q_{SB_Stor}	0.07	0.13	0.06	0.05	3	Este estudio	0.21	0.39	0.19	0.16
q_{SUAP_Stor}	0.39	0.03	0.03	0.03	3	Este estudio	1.17	0.08	0.08	0.10
q_{SBAP_Stor}	0.06	0.00	0.00	0.01	3	Este estudio	0.17	0.01	0.01	0.02
$\mu_{OHO,Max}$	0.05	0.19	0.08	0.04	3	[164]	0.15	0.57	0.25	0.11

Anexo 15. Cálculo del nivel de identificación paramétrica del modelo biológico global empleado para la a simulación del funcionamiento del BMS piloto (Continuación)

Parámetros	Sensibilidad relativa normalizada				Clase		Nivel de identificación paramétrica			
	DQO	S_{NHx}	S_{NOx}	*SST*	*Valor*	*Referencia*	*DQO*	S_{NHx}	S_{NOx}	*SST*
$\eta_{\mu OHO,Ax}$	0.37	0.02	0.29	0.40	2	[164]	0.74	0.03	0.59	0.80
$K_{SB,OHO}$	0.03	0.00	0.01	0.01	3	[164]	0.08	0.00	0.02	0.02
$K_{Stor,OHO}$	0.01	0.06	0.03	0.01	3	Este estudio	0.02	0.17	0.08	0.03
$m_{OHO,Ox}$	0.84	0.68	0.04	0.33	2	[164]	1.68	1.37	0.08	0.66
$m_{OHO,Ax}$	0.27	0.22	0.06	0.32	2	[164]	0.54	0.44	0.12	0.63
$m_{Stor,Ox}$	0.00	0.08	0.05	0.04	2	Este estudio	0.01	0.17	0.09	0.08
$m_{Stor,Ax}$	0.00	0.03	0.01	0.05	2	Este estudio	0.00	0.05	0.02	0.10
$K_{O2,OHO}$	0.00	0.01	0.10	0.12	3	[164]	0.01	0.02	0.30	0.36
$K_{NOx,OHO}$	0.00	0.00	0.00	0.01	2	[164]	0.00	0.01	0.00	0.02
$K_{NHx,OHO}$	0.02	0.01	0.00	0.01	3	[164]	0.06	0.02	0.01	0.02
$\mu_{ANO,Max}$	0.02	0.01	0.73	0.01	2	[164]	0.05	0.01	1.46	0.03
$m_{ANO,Ox}$	0.01	0.07	0.54	0.01	3	[164]	0.03	0.21	1.61	0.04
$m_{ANO,Ax}$	0.00	0.02	0.14	0.03	3	[164]	0.00	0.06	0.43	0.08
$K_{O2,ANO}$	0.00	0.01	0.11	0.03	2	[164]	0.00	0.01	0.23	0.06
$K_{NHx,ANO}$	0.02	0.01	0.65	0.01	3	[164]	0.05	0.02	1.94	0.03
$\mu_{OHO_SMP,Max}$	0.70	0.07	0.04	0.06	3	Este estudio	2.09	0.22	0.13	0.17
$K_{UAP,OHO}$	0.55	0.05	0.04	0.04	3	Este estudio	1.64	0.15	0.12	0.13
$K_{BAP,OHO}$	0.55	0.05	0.04	0.05	3	Este estudio	1.66	0.15	0.11	0.14
$q_{XEPS_SBAP,hyd}$	0.03	0.09	0.02	0.01	3	Este estudio	0.08	0.27	0.05	0.02
$K_{XEPS,hyd}$	0.03	0.09	0.02	0.01	3	Este estudio	0.08	0.27	0.05	0.02
k_La	0.02	0.04	1.00	0.59	3	Este estudio	0.07	0.13	3.00	1.77

Anexo 16. Stoichiometry and kinetics of hospital wastewater treatment in a submerged membrane bioreactor (*Article sent to Desalination and Water Treatment*)

Abstract

In this work, a Submerged Membrane Bioreactor system that treats hospital wastewater was studied by means of respirometric tests. Using the experimental oxygen uptake rate (OUR) profiles and sodium acetate as carbon source the stoichiometric and kinetic parameters were estimated and validated according two kinetic theories that consider :1- microorganisms use the carbon reserve and easily biodegradable substrates simultaneously for growth; 2- microorganisms use the carbon reserve only when easily biodegradable is depleted. For the studied system, the first theory resulted the most adequate for the experimental OUR profile prediction. In the second part, hospital wastewater was used as carbon source in order to determine its partition using the retained model and determined stoichiometric parameters. This partition and the stoichiometric parameters were used to calibrate and to validate the retained model for the simulation of hospital wastewater degradation process. The obtained values kinetic parameters were different to that obtained for the same system using sodium acetate as carbon source proving the influence of the substrate nature at least in the studied system. The activated sludge models can be used for the hospital wastewater degradation simulation, where the calibration of stoichiometric and kinetic parameters using the proposed procedure.

Keywords: hospital wastewater; modeling; respirometry; submerged membrane bioreactor; substrate storage

Nomenclature

Symbol	Parameter name	Units
ΔO_{2_SB}	Oxygen consumption for S_B degradation	$mgO_2\ L^{-1}$
ΔO_{2_XCB}	Oxygen consumption for XC_B degradation	$mgO_2\ L^{-1}$
μ_{OHO_Max}	Maximum growth rate of heterotrophic microorganisms	d^{-1}
ASM	Activated Sludge Model	
ATU	Allylthiourea	
COD_T	Total chemical oxygen demand	$mg\ L^{-1}$
f_{STO}	Stored fraction of easily biodegradable substrate	$gCOD\ gCOD^{-1}$
$f_{SU_XCB,hyd}$	Production rate of S_U in hydrolysis of X_{CB}	$gCOD\ gCOD^{-1}$
$f_{XU_Bio,lys}$	Fraction of undegradable particulate matter, X_U, generated in biomass decay, X_{OHO}	$gCOD\ gCOD^{-1}$
i_{N_SB}	Nitrogen content in easily biodegradable substrate, S_B	$gN\ gCOD^{-1}$
i_{N_SU}	Nitrogen content in undegradable substrate, S_U	$gN\ gCOD^{-1}$
i_{N_XBio}	Nitrogen content of biomass	$gN\ gCOD^{-1}$
i_{N_XCB}	Nitrogen content in biodegradable particulate matter, XC_B	$gN\ gCOD^{-1}$
i_{N_XU}	Nitrogen content of undegradable particulate matter, X_U	$gN\ gCOD^{-1}$
K_{NHx_OHO}	Half-saturation coefficient for ammonium	$gN\ m^{-3}$
K_{O2_OHO}	Half-saturation coefficient for oxygen	$gO_2\ m^{-3}$
K_{SB_OHO}	Half-saturation coefficient for easily biodegradable substrate	$gCOD\ m^{-3}$
K_{Stor_OHO}	Half-saturation coefficient for the ratio of stored material/heterotrophic microorganisms	$gCOD\ gCOD^{-1}$
K_{XCB_hyd}	Hydrolysis saturation constant	$gCOD\ gCOD^{-1}$
$m_{OHO,Ox}$	Biomass endogenous decay rate coefficient	d^{-1}
$m_{Stor,Ox}$	Endogenous decay rate coefficient of stored material	d^{-1}
$OC_{G,SB}$	Oxygen consumption for growth based on S_B	$mgO_2\ L^{-1}$
$OC_{G,stor}$	Oxygen consumption for growth based on stored material	$mgO_2\ L^{-1}$
OC_{Stor}	Oxygen consumption for storage	$mgO_2\ L^{-1}$
OUR	Oxygen Uptake Rate	$mgO_2\ L^{-1}\ h^{-1}$
OUR_{end}	Endogenous Oxygen Uptake Rate	$mgO_2\ L^{-1}\ h^{-1}$
OUR_{exp}	Experimental Oxygen Uptake Rate	$mgO_2\ L^{-1}\ h^{-1}$
OUR_{model}	Model Oxygen Uptake Rate	$mgO_2\ L^{-1}\ h^{-1}$

q_{SB_Stor}	Rate constant for stored storage of easily biodegradable substrate	gCOD gCOD^{-1} d^{-1}
$q_{XCB_SB,hyd}$	Hydrolysis rate constant	gCOD gCOD^{-1} d^{-1}
REE	Relative error criteria for optimisation	
S_B	Easily biodegradable substrate concentration	gCOD m^{-3}
SGSS	Simultaneous growth and substrate storage	
S_{NHx}	Ammonium concentration	gN m^{-3}
S_{O2}	Dissolved oxygen concentration	gO_2 m^{-3}
S_U	Undegradable soluble substrate concentration	gCOD m^{-3}
V_{sludge}	Sludge volume	L
V_w	Wastewater volume	L
WWTP	Wastewater treatment plant	
XC_B	Biodegradable particulate matter concentration	gCOD m^{-3}
X_{OHO}	Heterotrophic microorganism's concentration	gCOD m^{-3}
$X_{OHO,Stor}$	Stored material concentration	gCOD m^{-3}
X_U	Undegradable particulate matter concentration	gCOD m^{-3}
$Y_{SB_OHO,Ox}$	Yield for heterotrophic microorganism's growth per easily biodegradable substrate (Aerobic)	gCOD gCOD^{-1}
$Y_{SB_Stor,Ox}$	Yield for stored material formation per easily biodegradable substrate (Aerobic)	gCOD gCOD^{-1}
$Y_{Stor_OHO,Ox}$	Yield for heterotrophic microorganism's growth per stored material (Aerobic)	gCOD gCOD^{-1}

1. Introduction

In the past decades, activated sludge process has been becoming the most worldwide popular biological process in treating different types of wastewaters [1, 2]. The efforts for modelling of such wastewater treatment systems have always targeted either the biological processes (treatment quality target) as well as the various aspects of engineering (cost effective design and operation) [3]. The Activated Sludge Models (ASMs) represents the most widely accepted and used models for the MBR biological process simulation [4]. However, numerous applications of ASMs to specific WWTPs have demonstrated that the parameters of these models are not universal since some adjustments of parameter values are necessary. In most applications, plant operation, influent and sludge characteristics require some of the model parameters to be adjusted [5-7]. Nowadays, the determination of the kinetic parameters of these models is carried out for systems that treat municipal wastewaters. Nevertheless, in the last

years the use of MBRs to study the treatment of wastewater contaminated with pharmaceutically active compounds (PhACs) has increased considerably [8-14]. It is well known that the effectiveness of MBRs in further removing micropollutants is linked to the system's ability to operate under non-conventional operational conditions (high sludge retention time (SRT), high biomass concentration, etc.). Indeed, operations at high SRT can favor the development of slow-growing bacteria, the presence of more diverse microbial communities with broader physiological capabilities and the adaptation to degrade specific organic compounds [10]. The biological activity of PhACs may have incidence on non-targeted organisms and thus it can affect or modified the microorganisms' metabolism, as well as the values of some biokinetic parameters. Understanding and evaluation of organic substrate utilization have always been a major concern in activated sludge systems. First, this information was mainly used to establish an accurate stoichiometric relationship between removed substrate, generated biomass and consumed oxygen. Later, reliable interpretation of this mechanism became extremely important in nitrogen removal systems with the understanding of the denitrification efficiency dependence on the extent of available organic carbon in the anoxic zone [15]. Respirometry is the most common technique for the stoichiometric and kinetic parameters estimation used by modelers [16-19].

Nevertheless, sometimes, this technique fails or is non-useful due to the interference of some complex processes: during the respirometric tests using acetate as substrate for the heterotrophic yield coefficient determination, the respirometric profiles may show a queue at the end of the degradation process, similarly to the behaviour of the particulate biodegradable substrate degradation. This behaviour is the result of the substrate storage process. In the conventional activated sludge processes, the feed regime is highly variable and biomass is subjected to alternating conditions of external substrate availability (feast phase) and absence of external substrate (famine phase). Under these dynamic conditions, internal storage polymers play an important role in the substrate consumption [20, 21]. This process was included in ASM3 model by Henze [4], although it has been widely criticized by many authors [22-30], mainly because this model takes into account that all substrate is first stored and growth only occurs on stored substrate, when in fact, there are evidence of the simultaneous storage and direct substrate consumption [22-27].

The present article deals with the calibration of a biological model of SMBR for hospital wastewater treatment using respirometric studies. The objective is to determine the

stoichiometric and kinetic parameters of the model combining experimental and theoretical methods. For experimental determination of coefficients, the respirometric tests were carried out using biomass from a MBR pilot that treats hospital wastewater. The stoichiometric coefficients were calibrated and validated using acetate as substrate, which is well known and give precise results. Moreover, this step allowed the comparison between two different respirometric models considering simultaneous growth and substrate storage. Then using hospital wastewater as carbon source, obtained stoichiometric coefficients were used to determine the hospital wastewater COD fractionation. Then the obtained stoichiometric coefficients and the hospital wastewater COD fractionation were used for the calibration and validation of kinetics coefficients using respirometric profiles simulation of the retained model. Thereby this method was validated in the context of hospital wastewater treatment.

2. Materials and Methods

2.1. Experimental setup

Sludge samples from a MBR installed in a hospital (CHU Purpan) located in Toulouse, France, were used for the respirometric tests. The description of this installation was previously detailed by Quesada *et al.* [13]. The respirometer (Fig. 1) consisted in a biological reactor with a working volume of 1.5 L.

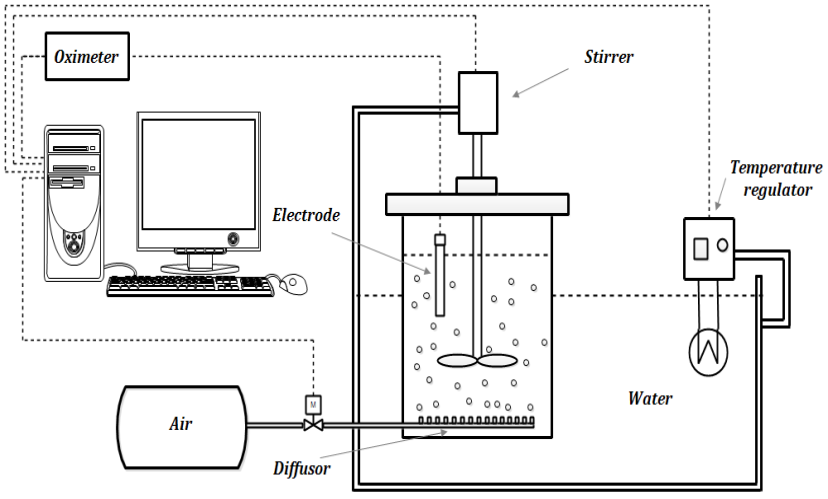


Fig. 1. Experimental setup for respirometric tests.

The aeration was provided through a perforated tube placed at the bottom of the reactors. The mixture homogeneity was achieved by means of a mechanic stirrer. The air flow was controlled to maintain a dissolved oxygen concentration between 4.0 and 5.0 mg L^{-1}. The temperature was controlled at 26 ºC and the oxygen concentration was measured continuously by oxygen

electrodes (YSI 5739, with an actual temporal resolution of 1.5 s) connected to an oximeter YSI MODEL 57. The oxygen concentration was recorded continuously with a computer. This device allowed the continuous monitoring of the dissolved oxygen concentration of the biological suspension during the substrate degradation.

2.2. Respirometric tests

2.2.1. Using sodium acetate as carbon source

One part of the easily biodegradable substrate is used for the biomass synthesis, including storage, while the other part is used as energy source. This part is oxidized through the respiration process for the energy production, which is necessary for the biomass synthesis, cell maintenance, transport, etc. The determination of the oxygen consumption associated to the degradation of a well-known quantity of easily biodegradable substrate has been performed. For this Allylthiourea (ATU, 15 mg L^{-1}) was added to avoid nitrification, and sodium acetate was used as readily biodegradable organic substrate (CH_3COONa, 7000 mg L^{-1}). The COD concentration was modified in each experiment adding different volumes of substrate. Table 1 shows the experiments conditions for each used activated sludge.

Table 1. Experimental conditions of respirometric tests carried out to determine the heterotrophic yield for each activated sludge system.

No.	**Sludge volume (L)**	**Acetate volume (mL)**	**CH_3COONa (mgCOD L^{-1})**
1	1.56	30	103
2	1.50	50	176
3	1.50	70	243
4	1.50	90	309
5	1.50	130	435

2.2.2. Using wastewater as carbon source

The same procedure described for acetate was carried out, but in this case 2 samples of 200 mL of hospital wastewater were studied using respirometric tests. The first sample was filtered using a fiber glass filter of 1.2 µm, while the second one was raw. The COD was determined for each sample using the spectrometric methods with reagent kits (HACH LANGE kits of LCI 500 or LCK 514 for COD). The undegradable soluble matter was assumed as the 90 % of permeate COD [31].

The soluble biodegradable and the slowly biodegradable substrates were estimated combining

modelling and experimental OUR data. The particulate undegradable matter was obtained by a mass balance (detailed in section 3.2). Again, allylthiourea was added for the only determination of the heterotrophic biomass activity. For modelling, the biomass amount was considered as negligible in the influent wastewater and alkalinity was discarded because pH in the bioreactor was maintained at neutral pH.

3. Modeling

3.1. Stoichiometry of easily biodegradable substrate degradation process

Several models that consider simultaneous growth and substrate storage have been proposed as alternatives of ASM3 [22-28]. Under dynamic conditions, growth of biomass and storage of polymers occur simultaneously when there is an excess of external substrate (feast period). Once all the external substrate is consumed, stored polymers can be used as a carbon and energy-source (famine period). Effectively, the polymer acts as a reserve for the substrate that is taken up but not directly used for growth. In this way, growth of biomass can continue at a similar or slightly decreased rate in periods without external substrate supply. The whole mechanism enables the bacteria to maintain their growth at a more or less constant, or balanced, rate and efficiently compete for substrate under dynamic substrate supply [32].

In this work, the substrate consumption and biomass growth mechanism occurring in activated sludge system under aerobic condition was described using a modification of ASM3. The proposed model considers that under feast condition, one part of substrate is used directly for biomass growth, while the other part is stored as internal storage products. The stored products are consumed to produce biomass with a different kinetic from the one of direct use (Fig. 2). Taking into account the above analysis, the stoichiometry of easily biodegradable organic substrate has been established (Fig. 3).

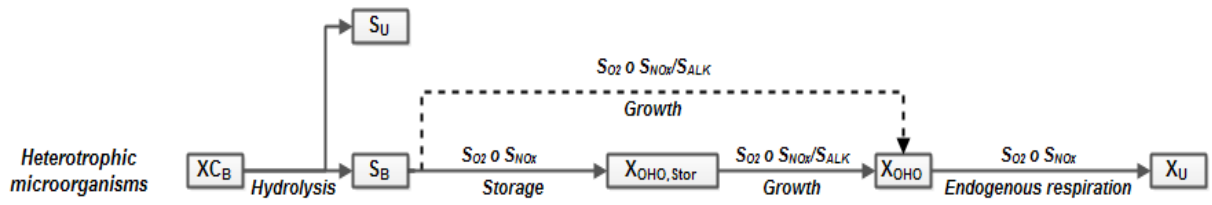


Fig. 2. Metabolic routes of the biological degradation of the carbonic matter for the heterotrophic microorganisms.

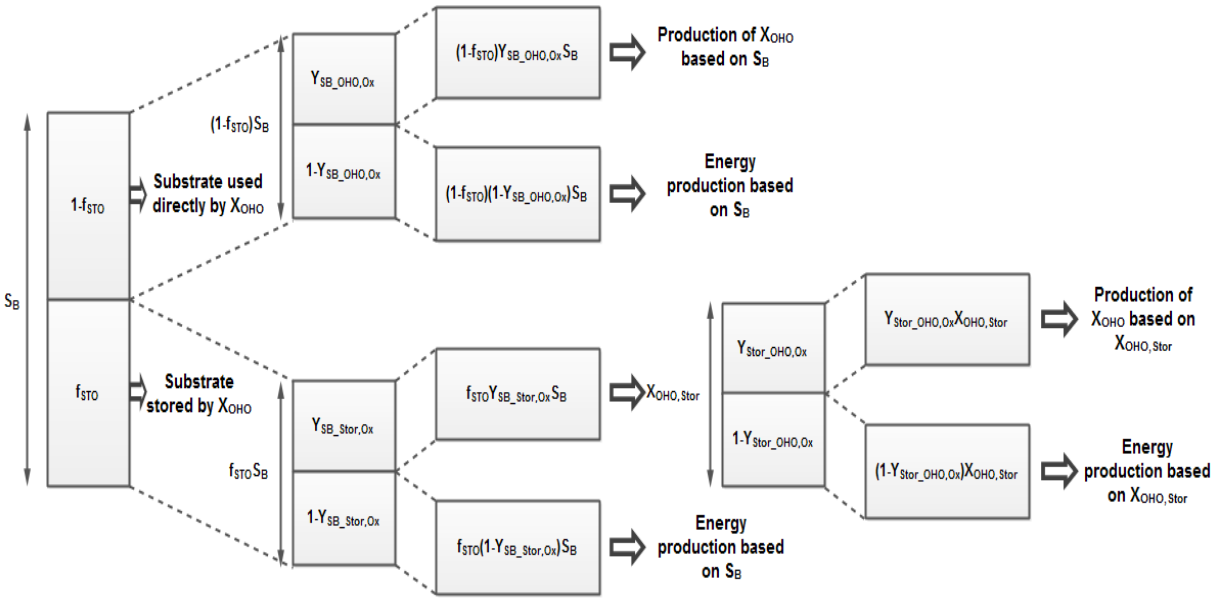


Fig. 3. Stoichiometry of the easily biodegradable organic substrate consumption.

3.2. Influent wastewater fractionation considering simultaneous growth and substrate storage

Many methods of influent fractionation are used for wastewater degradation simulation, usually based on respirometric tests. These tests combine modelling with experimental data, and generally, the subprocesses are studied in isolated systems. For example, easily biodegradable substrate and slowly biodegradable substrate are determined by means of a respirometric test, in which only the heterotrophic biomass activity is evaluated using ATU as autotrophic biomass activity inhibitor [33].

In the last years the simultaneous growth and substrate storage has been studied and modeled by many authors using the ASM3 modification [15, 23, 26, 28, 29, 34-37]. Nevertheless, a standard procedure for the S_B and XC_B fractions determination taking into account this phenomenon does not exist to date. In this study the respirometric method for S_B and XC_B estimation proposed by Vanrolleghem *et al.* [38] was adapted. For this, its graphical method for the S_B and XC_B areas separation was employed and the expressions used for the calculation of these fractions were modified, taking into consideration the storage phenomenon. Fig. 4 shows the procedure followed for the determination of the oxygen consumption for S_B and XC_B degradation taking into account the simultaneous growth and substrate storage.

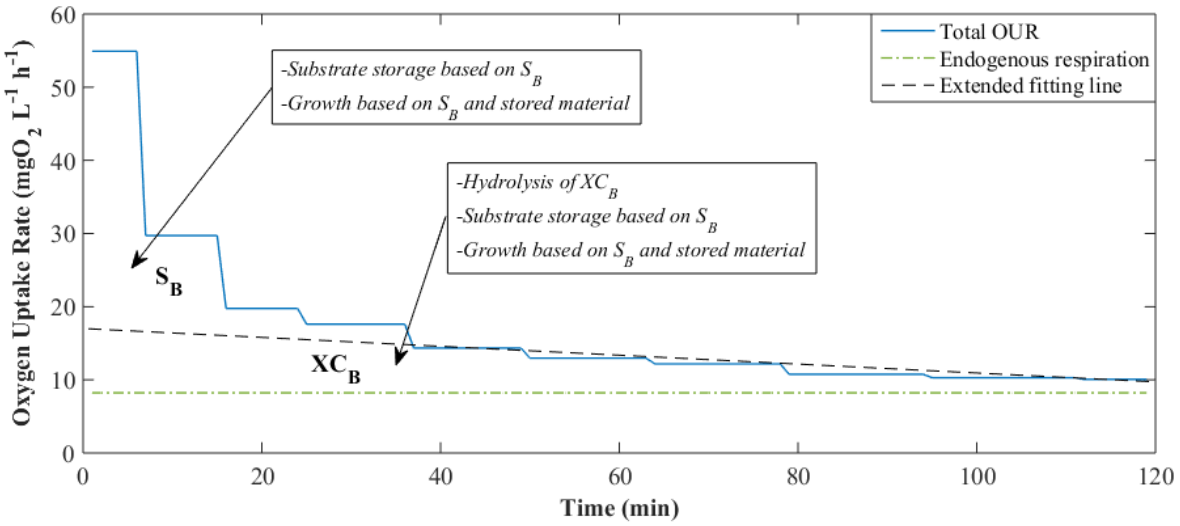


Fig. 4. Determination of the oxygen consumption for S_B and XC_B degradation taking into account the simultaneous growth and substrate storage.

Similar to Jiang *et al.* [39], a straight line was fitted to the last part of the tail (between 48-120 minutes) to differentiate S_B and XC_B. Consequently, S_B was calculated from the area between the total OUR curve and the extended fitting line (0-48 minutes), while XC_B was calculated from the area between the extended fitting line (0-48 minutes) and the endogenous respiration line plus the area between the total OUR curve and the endogenous respiration line (48-120 minutes). Notice that in this case, the S_B and XC_B areas were determined using the graphical method proposed by Vanrolleghem *et al.* [38], nevertheless the expressions for the determination of the aforementioned fractions were modified, including the storage process.

In Fig. 4, the area that corresponds to the easily biodegradable substrate degradation shows a small tail at the end of the degradation, different to a system in which substrate storage does not take place. While the XC_B area is very similar to systems in which this phenomenon does not occur: a tail appears once the S_B was depleted, but in this case this tail is not only associated to the low S_B degradation rate as result of the XC_B hydrolysis, there are also others processes to consider such as: the substrate storage and the stored material degradation. According to this and taking into consideration the stoichiometry of the easily biodegradable substrate (Fig. 3) the following oxygen consumption balances for the individual processes can be carried out:

1. Storage

$$OC_{Stor} = \left(1 - Y_{SB_Stor,Ox}\right) f_{STO} S_B \quad (1)$$

2. Growth based on easily biodegradable substrate

$$OC_{G,SB} = \left(1 - Y_{SB_OHO,Ox}\right)(1 - f_{STO}) S_B \quad (2)$$

3. Growth based on stored material

$$OC_{G,stor} = (1 - Y_{Stor_OHO,Ox})Y_{SB_Stor,Ox} f_{STO} S_B \quad (3)$$

In this case, using the oxygen consumption balances of the individual processes involved in each substrate fraction degradation, the new expressions for the S_B and XC_B fractions estimation were developed:

$$XC_B = \frac{V_w + V_{sludge}}{V_w(1 - Y_{SB_OHO,Ox} + f_{STO} Y_{SB_OHO,Ox} - f_{STO} Y_{SB_Stor,Ox} Y_{Stor_OHO,Ox})} \Delta O_{2_XCB} \quad (4)$$

$$S_B = \frac{V_w + V_{sludge}}{V_w(1 - Y_{SB_OHO,Ox} + f_{STO} Y_{SB_OHO,Ox} - f_{STO} Y_{SB_Stor,Ox} Y_{Stor_OHO,Ox})} \Delta O_{2_SB} \quad (5)$$

Notice that knowledge of f_{STO}, $Y_{SB_OHO,Ox}$, $Y_{SB_Stor,Ox}$ and $Y_{Stor_OHO,Ox}$ is needed for the calculation of S_B and XC_B from respiration rates. These parameters can be obtained combining experimental OUR data and modelling. The particulate undegradable substrate was determined by means of COD balance in which the biomass concentration was neglected:

$$X_U = COD_T - (S_B + XC_B + S_U + X_U) \quad (6)$$

3.3. Kinetic of acetate degradation process

The model was implemented, using the matrix notation of Petersen (Table 2). In this case, only the heterotrophic microorganism's degradation processes were taken into account. For this, two theories of kinetic degradation were compared (Table 2):

M1: The theory used for most of authors that considers that microorganisms use the carbon reserve only when easily biodegradable is depleted [15, 23, 26, 29, 34-36].
M2: The theory proposed by Fan *et al.* [28] that considers that microorganisms use the carbon reserve and easily biodegradable substrates simultaneously for growth.

Table 2. Matrix of Petersen for the simplified version of ASM3 model and the theories for the kinetic degradation of carbon substrate considering simultaneous growth and substrate storage for heterotrophic microorganisms in aerobic conditions.

No	Process	S_{O2}	XC_B	S_B	S_U	S_{NHx}	X_U	X_{OHO}	$X_{OHO,Stor}$	Rate (ρ_i)	Theories	
											M1	M2
1	Hydrolysis		-1	$1-f_{SU_XCB,hyd}$	$f_{SU_XCB,hyd}$	$i_{N_XCB}-(1-f_{SU_XCB_hyd})i_{N_SB}-f_{SU_XCB_hyd}i_{N_SU}$				$q_{XCB_SB,hyd}M_{XCB}X_{OHO}$	x	x
2	*Aerobic storage of $X_{OHO,Stor}$*	$-(1-Y_{SB_Stor,Ox})$		-1		i_{N_SB}			$Y_{SB_Stor,Ox}$	$f_{STO}q_{SB_Stor}M_{SO2}M_{SB}X_{OHO}$	x	x
3	*Aerobic growth of X_{OHO} based on S_B*	$-(1-Y_{SB_OHO,Ox})/Y_{SB_OHO,Ox}$		$-1/Y_{SB_OHO,Ox}$		$i_{N_SB}/Y_{SB_OHO_Ox}-i_{N_XBio}$		1		$(1-f_{STO})\mu_{OHO,Max}\ M_{SO2}M_{SB}M_{SNHx}X_{OHO}$	x	x
4	*Aerobic growth of X_{OHO} based on $X_{OHO,Stor}$*	$-(1-Y_{Stor_OHO,Ox})/Y_{Stor_OHO,Ox}$				$-i_{N_XBio}$		1	$-1/Y_{Stor_OHO,Ox}$	$\mu_{OHO,Max}\ M_{SO2}M_{Stor}\ M_{SNHx}X_{OHO}$		x
										$\mu_{OHO,Max}\ M_{SO2}M_{Stor}\ M'_{SB}\ M_{SNHx}X_{OHO}$	x	
5	*Aerobic respiration of X_{OHO}*	$-(1-f_{XU_Bio,lys})$				$-f_{XU_Bio,lys}i_{N_XU}+i_{N_XBio}$	$f_{XU_Bio,lys}$	-1		$m_{OHO,Ox}\ M_{SO2}X_{OHO}$	x	x
6	*Aerobic respiration of $X_{OHO,Stor}$*	-1							-1	$m_{Stor,Ox}\ M_{SO2}X_{OHO,Stor}$	x	x

Process [1-6] were taken into account for wastewater simulation degradation. Process [2-6] were taken into account for sodium acetate simulation degradation. Rate expressions from process [2-4] were modified according with the studied theory.

$$\boldsymbol{M_{SO2}} = \frac{\boldsymbol{S_{O2}}}{\boldsymbol{K_{O2,OHO}+S_{O2}}};\ \boldsymbol{M_{SB}} = \frac{\boldsymbol{S_B}}{\boldsymbol{K_{SB,OHO}+S_B}};\ \boldsymbol{M_{XCB}} = \frac{(\boldsymbol{XC_B/X_{OHO}})}{\boldsymbol{K_{XCB,hyd}+(XC_B/X_{OHO})}};\ \boldsymbol{M_{Stor}} = \frac{(\boldsymbol{X_{OHO,Stor}/X_{OHO}})}{\boldsymbol{K_{Stor,OHO}+(X_{OHO,Stor}/X_{OHO})}};\ \boldsymbol{M'_{SB}} = \frac{K_{SB,OHO}}{K_{SB,OHO}+S_B};\ M'_{Stor} = \frac{K_{Stor,OHO}}{K_{Stor,OHO}+(X_{OHO,Stor}/X_{OHO})}$$

3.4. Calibration process

For the calibration process, the two theories were implemented in Matlab 8.5, and an optimization process was carried out. For this, the most sensitive parameters of the model were selected and their values were estimated minimizing the mean of the relative deviations sum between the measured data and the model predictions (REE):

$$REE = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{OUR_{exp,i}-OUR_{model,i}}{OUR_{exp,i}}\right| \quad (7)$$

This function was minimized taking, as independent variables, the parameters shown in Table 4 and the OUR values as response variable. The parameters values that were maintained constant during the calibration process are shown in Table 3.

Table 3. Parameters values maintained constant during the calibration process.

No.	Symbol	Value	Units	Reference
1	$f_{XU_Bio,lys}$	0.2	gCOD gCOD^{-1}	[4]
2	i_{N_XBio}	0.07	gN gCOD^{-1}	[4]
3	K_{O2_OHO}	0.2	g_{O2} m^{-3}	[4]
4	$m_{OHO,Ox}$	0.2	d^{-1}	[4]
5	$m_{Stor,Ox}$	0.2	d^{-1}	[4]
6	i_{N_XU}	0.02	gN gCOD^{-1}	[4]

The optimization process was carried out in Matlab 8.5 using the genetic algorithm. The initial concentration of heterotrophic microorganisms was estimated according to the method based on the baseline endogenous OUR level prior to substrate addition proposed by Sin *et al.* [40]:

$$OURend_{(0)} = -m_{OHO,Stor}\left(1 - f_{XU_Bio,lys}\right)X_{OHO(0)} \quad (8)$$

4. Results and discussion

4.1. Parameter estimation combining experimental and modelling using acetate as carbon source

The parameter's variation ranges and the numeric results of calibration process for the studied experimental system using the two kinetic degradation theories are shown in Table 4. All the parameters are within their given range. For the stoichiometric parameters which are the main concern of this part, even if only minor numerical differences are noticed, it is important to take into account their influence on the model, which means that slight variations on these parameters can lead to significant variations on the output variables of the calibrated model.

Table 4. Numerical results of calibration and validation processes using acetate as carbon source.

Type	Symbol	Range	Theories		Units
			M1	M2	
Stoichiometric parameters	$Y_{SB_OHO,Ox}$	0.60-0.68	**0.62**	**0.65**	gCOD gCOD^{-1}
	$Y_{SB_Stor,Ox}$	0.80-0.86	**0.80**	**0.85**	gCOD gCOD^{-1}
	$Y_{Stor_OHO,Ox}$	0.60-0.68	**0.66**	**0.66**	gCOD gCOD^{-1}
	f_{STO}	0.25-1.00	**0.66**	**0.60**	gCOD gCOD^{-1}
	i_{N_XU}	0.01-0.02	0.01	0.02	gN gCOD^{-1}
Kinetic parameters	q_{SB_Stor}	1-5	**1.45**	**1.55**	gCOD gCOD^{-1} d^{-1}
	$\mu_{OHO,Max}$	1-6	**2.11**	**2.03**	d^{-1}
	K_{SB_OHO}	0.20-20	0.65	0.53	gCOD m^{-3}
	K_{Stor_OHO}	0.001-1	0.40	0.13	gCOD gCOD^{-1}
	K_{NHx_OHO}	0.01-0.05	0.05	0.04	gN m^{-3}
Mean REE of OUR for calibration of (103 mgCOD L^{-1})†			7.14	4.54	%
Mean REE of OUR for validation (176 mgCOD L^{-1})†			9.29	6.13	%

†See Figs. 5 and 6 respectively

Fig. 5 shows the calibration OUR profiles for the two kinetic degradation theories considering simultaneous growth and substrate storage.

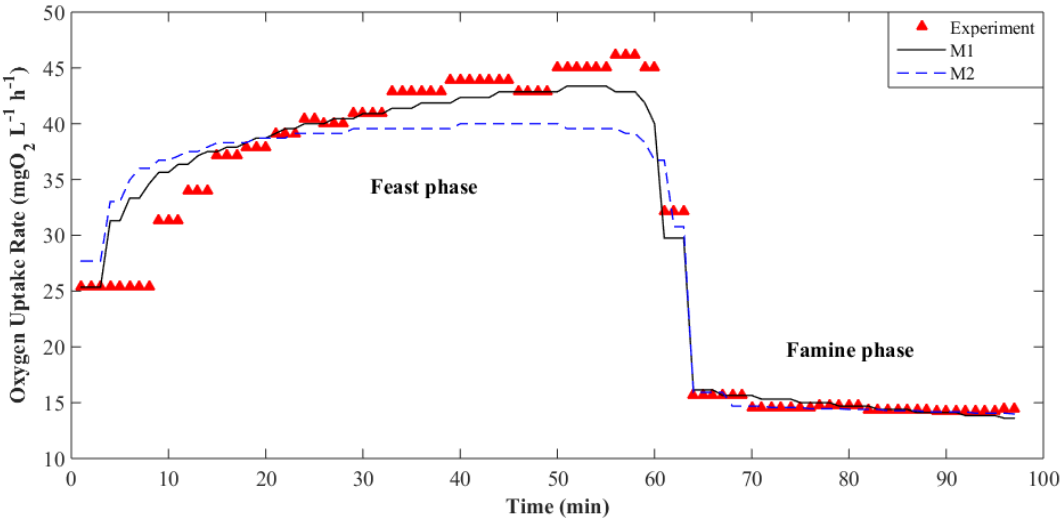


Fig. 5. Model calibration for two kinetic degradation theories considering simultaneous growth and substrate storage (103 mgCOD L^{-1} of sodium acetate) for M1 and M2 theories.

The lowest mean relative estimation error was obtained for M2 with a value 4.54 %. For M1 an underestimation of the OUR values are observed, more accentuated in the feast phase, corresponding in this case with the simultaneous growth and substrate storage. During the famine phase, there are not availability of easily biodegradable substrate, only stored material

is consumed until endogenous respiration is reached.

Fig. 6 shows the validation OUR profiles for the two kinetic degradation theories considering simultaneous growth and substrate storage, using the parameters values obtained during the calibration.

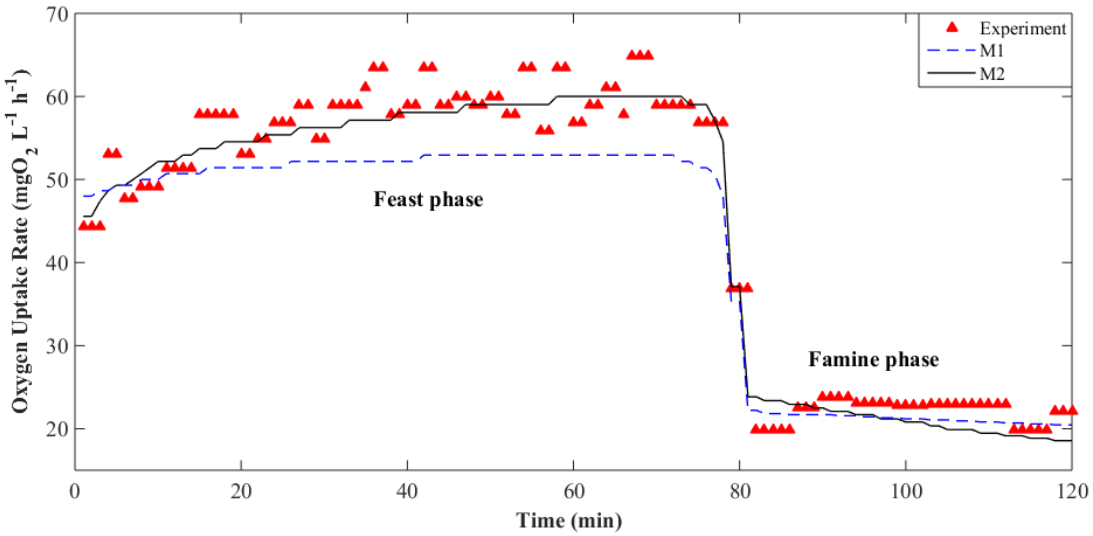


Fig. 6. Model validation for two kinetic degradation theories considering simultaneous growth and substrate storage (176 mgCOD L^{-1} of sodium acetate) for M1 and M2 theories.

In this case, a different COD value of sodium acetate was used during validation process, contrary to Fan *et al.* [28] and Sin *et al.* [40] who carried out the validation process using a second pulse of sodium acetate with the same COD value. In fact, it is important to consider that in real systems under dynamic conditions of feeding the COD value changes regularly. Similar to the calibration process, during validation the M2 theory resulted the best registering a mean relative estimation error of 6.13 %. M1 showed an underestimation of the OUR profile during the feast phase, while during the famine phase all models fit adequately the OUR profile. The optimal calibrated parameters allowed to simulate adequately the OUR profile with different concentration of sodium acetate (176mgCOD L^{-1}).

4.2. Simulation of separated processes for interpretation

Figs. 7 and 8 show the oxygen uptake rate and substrate behavior for the individual processes during the acetate degradation using M2 theory for the calibration and validation experiments, respectively. As it can be seen in Figs. 7 and 8, the model predictions are in correspondence with the assumptions taken into account during the system modelling: simultaneous microorganism growth based on acetate and stored material during the feast period and microorganism growth based only on stored material during the famine period.

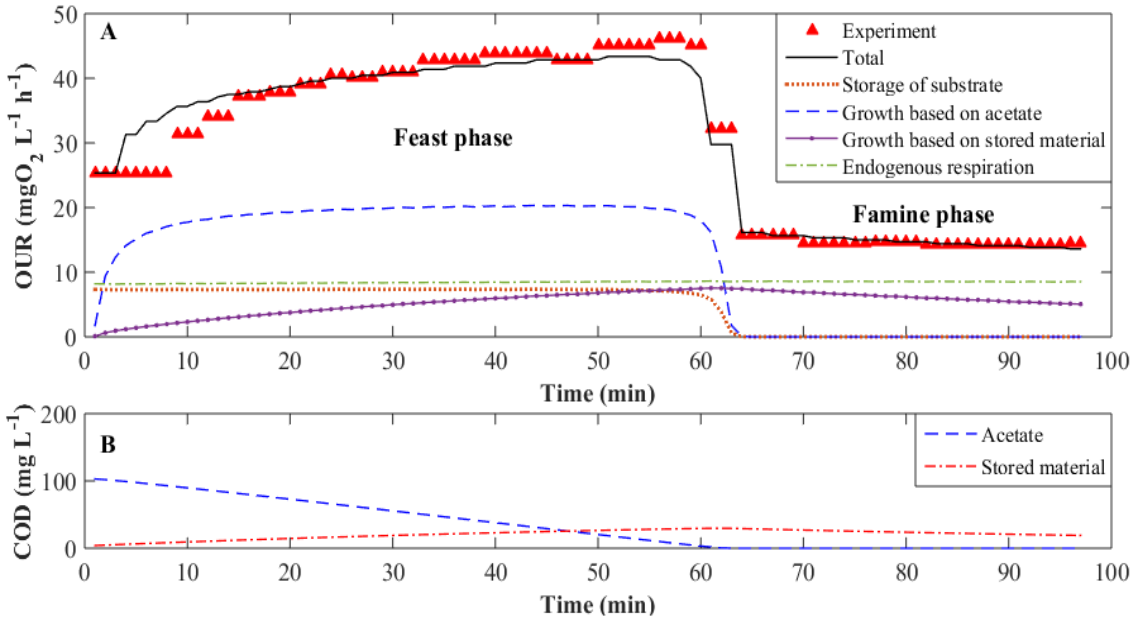


Fig. 7. Oxygen uptake rate (A) and substrate behavior expressed as COD (B) for the individual processes during the acetate degradation for M1 theory (103 mgCOD L^{-1}).

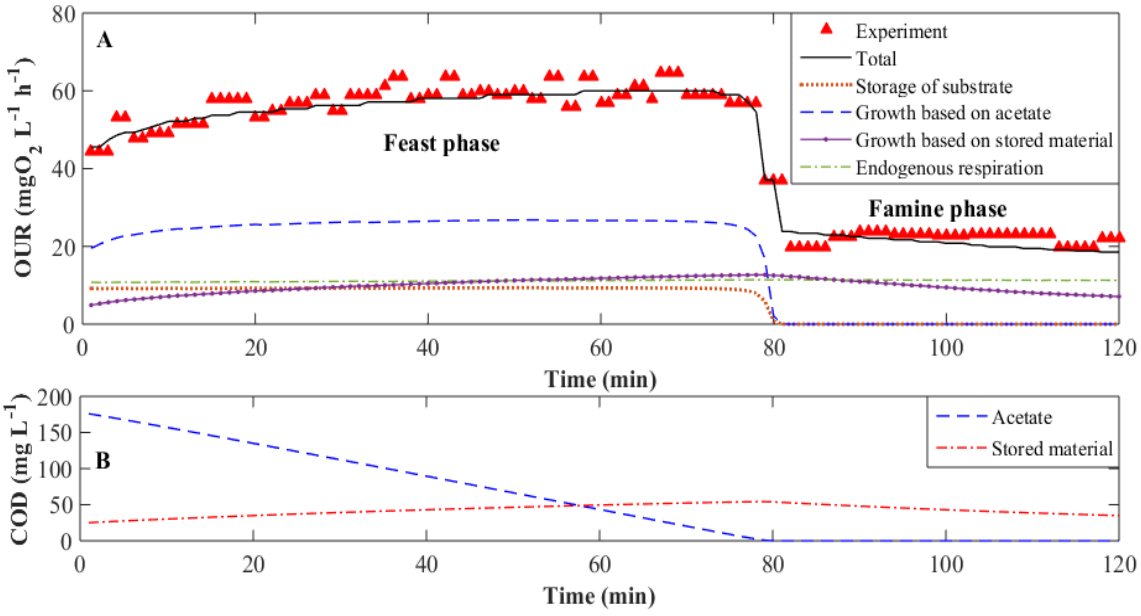


Fig. 8. Oxygen uptake rate (A) and substrate behavior expressed as COD (B) for the individual processes during the acetate degradation for M1 theory (176 mgCOD L^{-1}).

In both experiments, it is noticeable that the OUR is mainly for growth based on acetate, then for endogenous respiration. In Figs. 7A and 8A at the beginning of the aeration period, the OUR for the storage phenomenon is higher than the OUR for the growth based on stored material, and, the stored substrate rising, it is the inverse proportion at the end of the aeration period; this rising of OUR due to the growth based on stored material explain the slight slope

of the plateau of the total OUR, phenomenon that is not considered in the M1 theory.

The proportion of OUR for growth based on acetate given by the value of stoichiometric parameters should be lower than what is given by the simulation (around 1/3 of the OUR); it means that the kinetics of the reactions influence these results; the kinetics of the acetate degradation is fast and, may not be adapted for other substrates. Low OUR values for the stored material degradation were also observed, which explains the OUR queue at the end of each experiment, when acetate was depleted and only stored material is available for microorganism growth and energy production.

4.3. Hospital wastewater characterization considering simultaneous growth and substrate storage

Using the numerical results obtained during the calibration process for M2 theory, the hospital wastewater was fractionated according the methods explained in section 3.2. For this, specifically the stoichiometric parameter values obtained for sodium acetate were used. Table 5 shows the results of the COD fractionation according to the ASM models using the new procedure.

Table 5. Fractionation of the COD of the hospital wastewater influent using the new procedure.

Type of hospital wastewater	**S_B (mgCOD L^{-1})**	**XC_B (mgCOD L^{-1})**	**S_U (mgCOD L^{-1})**	**X_U (mgCOD L^{-1})**	**Total COD (mg L^{-1})**
Filtered	130	110	89	-	329
Non-filtered	147	126	89	202	564
Difference	17	16	0	202	235

According to the experimental results, the biodegradable substrate present in this wastewater is mainly composed by soluble and colloidal matter, where the particulate slowly biodegradable substrate is lower than easily biodegradable substrate. In this case, most of biodegradable matter contained in the studied wastewater are formed by particles with a diameter under 1.2 µm. No significant differences were observed in the estimation of easily biodegradable substrate for filtered and non-filtered hospital wastewater (17 mgCOD L^{-1}, which represents a 13 % of the S_B COD obtained for the non-filtered hospital wastewater), when in fact the same concentration is expected for both samples. This little difference can be result of the filtration process, where a small amount of easily biodegradable substrate might be absorbed by the filter. The high value obtained for undegradable soluble and particulate matter is in correspondence with the kind of residual in study, in which a considerable number of

pharmaceutical compounds is present, as it was reported by Quesada *et al.* [13].

4.4. Parameter estimation combining the experimental and modelling using hospital wastewater as carbon source

In this case, the calibrated parameters obtained for the best theory using acetate as carbon source were evaluated in the model to simulate the degradation of 200 mL of filtered hospital wastewater (Table 5), and the model did not achieve to fit adequately the experimental OUR data. For this reason, the recalibration of the model to simulate the hospital wastewater degradation process was necessary.

Taking in consideration that the acetate is one of the substrate pattern used for the stoichiometric parameters estimation as a procedure followed by others [17, 19, 39, 41, 42], for the new calibration process, only the kinetic parameters were calibrated, while the stoichiometric parameters values obtained for acetate were used. The validation process was carried out using non-filtered hospital wastewater (Table 5). The values presented in Table 5 are the fractions concentration in the hospital wastewater influent, and for the modelling process these values will be modified in correspondence with the system volume and the substrate volume additions. Table 6 shows the numerical results for calibration process using filtered hospital wastewater as carbon source.

Table 6. Numerical results of calibration and validation processes using filtered hospital wastewater as carbon source.

Type	**Symbol**	**Range**	**Hospital wastewater**	**Units**
Kinetic parameters	q_{SB_Stor}	1-15	12.39	gCOD gCOD^{-1}d^{-1}
	$q_{XCB_SB,hyd}$	1-5	3	gCOD gCOD^{-1}d^{-1}
	K_{XCB_hyd}	1-8	0.21	gCOD gCOD^{-1}
	$\mu_{OHO,Max}$	1-15	2.03	d^{-1}
	K_{SB_OHO}	0.20-20	14.95	gCOD m^{-3}
	K_{Stor_OHO}	0.001-1	0.046	gCOD gCOD^{-1}
	K_{NHx_OHO}	0.01-0.05	0.01	gN m^{-3}
Mean REE of OUR for calibration (Filtered wastewater) (329 mgCOD L^{-1})			4.18	%
Mean REE of OUR for validation (Non-filtered wastewater) (564 mgCOD L^{-1})			6.24	%

The two parameters that significantly increased when changing from sodium acetate to hospital

wastewater are $q_{SB\text{-}Stor}$ and K_{SB_OHO}; if they nearly compensated one each other in the case of storage of S_B, it may have more influence on the reaction 3, growth of X_{OHO} based on S_B, which can be explain by a more complex substrate being more difficult to transform into biomass. This result proves the influence of the substrate nature on kinetic parameters of the system, and the great importance of calibrating these systems using real feeding substrate. Çığgın *et al.* [15] investigated the effect of feeding regime and sludge age on acetate utilization obtaining the same stoichiometry for all the studied conditions and only the kinetic parameters were affected. This showed that variable kinetics applies for acetate utilization as a function of culture history and feeding regime. Biros *et al.* [21] investigated the effect of variations in the acetate to biomass ratio on substrate storage potential, and the kinetics of substrate utilization, and they found that biomass adapts to acetate fluctuations by adjusting metabolic reaction rates, lower acetate to biomass ratios divert a larger substrate fraction to storage, high acetate levels increases substrate fraction directly utilized for growth and high acetate increases growth rate whereas low acetate enhances storage rate. On the other hand, acetate proves to be a useful substrate pattern for the stoichiometric parameter estimation, as it has been used for a considerable number of authors during many years.

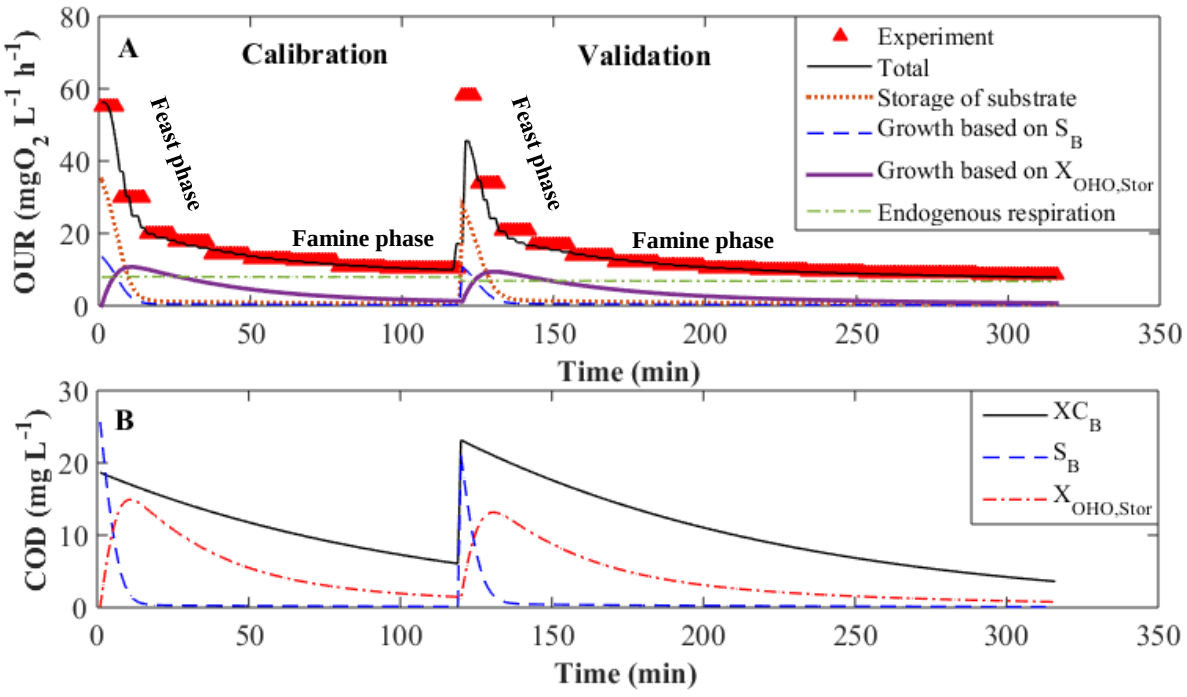


Fig. 9. Oxygen uptake rate (A) and substrate behavior expressed as COD (B) for the individual processes corresponding to the calibration and validation processes for M1 theory using filtered (First peak) and non-filtered hospital wastewater (Second peak) as carbon source respectively.

The stoichiometric parameters values obtained for acetate were adequate for the hospital

wastewater degradation simulation. If the experimental OUR profile is analyzed, it can be noticed that some point are different to the functioning with acetate as substrate: 1- the storage of substrate is higher than the growth based on S_B, 2- the growth based on X_{OHO_stor} became rapidly higher than the other phenomena, 3- XC_B was the main part of the COD most of the time. These remarks are consistent with the nature of the two substrates and with the evaluated kinetics parameters of these reactions.

It can be noticed, also, how the second peak is higher than the first one. In this case the model was not capable to simulate this phenomenon. It is like if the microorganisms "wake up" with a first pulse after a famine phase period, and with a second pulse they are in a better condition and ready for the substrate degradation, showing a higher activity. This phenomenon was also observed by Sin *et al.* [40] and Fan *et al.* [28], who attributed this phenomenon to the improved activity of biomass to sustain a higher growth rate after the first pulse of acetate. The same phenomenon was observed by Delgado *et al.* [43], even with the addition of a pharmaceutical compounds cocktail between the two acetate pulses. Vanrolleghem *et al.* [44] and Guisasola *et al.* [27] added a first pulse of acetate to induce a "wake-up" effect on the biomass activity.

It is important to point out, that in this step of the study (respirometric trials with hospital wastewater) the concentration of substrate and biomass inside the biological reactor was reduced after each pulse, as result of the hospital wastewater volume addition (200 mL for each pulse), expecting a respective reduction of biomass respiration rate. Nevertheless, according to experimental OUR data it seems that during the feast period of each degradation pulse, the volume variations effect over the biomass were almost negligible, while at the end of the OUR profile (famine period) the volume influence over biomass activity is more perceptible (Fig. 9). The fact that the volume variation effect over biomass activity had been negligible during the feast phase can be attributed to the biomass "wake up" effect explained above. When acetate is used as carbon source, the volume variation has not a significant influence over the biomass and biodegradable substrate concentration, because generally small and concentrated acetate volumes are used.

4. Conclusions

With the objective of determining a model that can represent the degradation of a hospital wastewater with an adapted biomass, thee steps were driven.

1- The stoichiometric and kinetic parameters were estimated and validated according two

theories using acetate as carbon source: the theory that considers that microorganisms use the carbon reserve and easily biodegradable substrates simultaneously for growth was the most adequate for the experimental OUR profile prediction.

2- A new procedure for easily and slowly biodegradable substrates estimation considering simultaneous growth and substrate storage was successfully validated.

3- The more adapted model was used for the simulation of hospital wastewater degradation process, and the obtained values of the kinetic parameters were different to those obtained for the same system using acetate as carbon source. This proves the influence of substrate nature at least in the studied system. Oxygen uptake rates were able to calibrate the kinetic coefficients for hospital wastewater treatment. The stoichiometric and the kinetic of the phenomena that takes place during the easily biodegradable substrate degradation allowed to explain the mechanisms of microorganism's adaptation to the adverse feeding conditions.

ASM models can be used for the hospital wastewater degradation simulation; the calibration of stoichiometric and kinetic parameters using a real substrate feeding should be carried out. In a short future, this model will be included in a full MBR model and tested with a functioning pilot [13].

The approach developed in this paper shows the necessity to adapt an ASM model to the specificity of the hospital wastewater treatment system. Some variations that are consistent and a more deeper investigation can lead to a different model.

References

1. Wu, X., et al., *Simulation and optimization of a coking wastewater biological treatment process by activated sludge models (ASM).* Journal of Environmental Management, 2016. **165**: p. 235-242.
2. Coutte, F., et al., *Recent trends in membrane bioreactors*, in *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*. 2017, Elsevier. p. 279-311.
3. Fenu, A., et al., *Energy audit of a full scale MBR system.* Desalination, 2010. **262**: p. 121-128.
4. Henze, M., *Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3.* IWA Scientific and Tech. Rep., 2000.
5. Brun, R., et al., *Practical identifiability of ASM2d parameters—systematic selection and tuning of parameter subsets.* Water Research, 2002. **36**(16): p. 4113-4127.
6. Keskitalo, J. and K. Leiviskä, *Application of evolutionary optimisers in data-based calibration of Activated Sludge Models.* Expert Systems with Applications, 2012. **39**(7): p. 6609-6617.
7. Chen, W., et al., *An efficient approach based on bi-sensitivity analysis and genetic algorithm for calibration of activated sludge models.* Chemical Engineering Journal, 2015. **259**: p. 845-853.
8. Tambosi, J.L., et al., *Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes.* Desalination 2010. **261** p. 148–156.
9. Sipma, J., et al., *Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems.* Desalination 2010. **250**: p. 653–659.
10. Aubenneau, M., et al., *Membrane bioreactor for pharmaceutically active compounds removal: Effects of carbamazepine on mixed microbial communities implied in the treatment.* Process Biochemistry, 2010. **45**(11): p. 1826-1831.
11. Radjenović, J., M. Petrović, and D. Barceló, *Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment.* Water Research, 2009. **43**(3): p. 831-841.
12. McArdell, C., et al., *Input and elimination of pharmaceuticals and disinfectants from hospital wastewater. Final project report. Eawag, Duebendorf, Switzerland*. 2011.
13. Quesada, I., et al., *PANACÉE: évaluation du fonctionnement d'un bioréacteur à membranes immergées traitant des effluents hospitaliers d'oncologie.* Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2015. **28**(1): p. 1-6.
14. Svojitka, J., et al., *Performance of an anaerobic membrane bioreactor for pharmaceutical wastewater treatment.* Bioresource Technology 2017. **229** p. 180–189.
15. Çığgın, A.S., et al., *Respirometric evaluation and modelling of acetate utilization in sequencing batch reactor under pulse and continuous feeding.* Bioresource Technology, 2012. **107**: p. 61-69.
16. Collivignarelli, M.C., et al., *Wastewater treatment by means of thermophilic aerobic membrane reactors: respirometric tests and numerical models for the determination of stoichiometric/kinetic parameters.* Environmental Technology, 2017: p. 1-10.
17. Capodici, M., et al., *Respirometry for the characterization of heterotrophic biomass activity: application to a MBR pilot plant operated with two different start-up strategies.* Journal of Environmental Engineering, 2015. **142**(2): p. 06015009.
18. Di Trapani, D., et al., *Evaluation of biomass activity and wastewater characterization in a UCT-MBR pilot plant by means of respirometric techniques.* Desalination, 2011. **269**(1-3): p. 190-197.
19. Vivekanandan, B. and A.S. Rao, *Estimation of Yield, Growth Rate, Decay Rate, and Half-Saturation Coefficients of ASM1 Model Parameters.* International Journal of Environmental Research, 2017. **11**(4): p. 415-423.
20. Van Loosdrecht, M., M. Pot, and J. Heijnen, *Importance of bacterial storage polymers in bioprocesses.* Water Science and Technology, 1997. **35**(1): p. 41-47.
21. Biros, Y., et al., *Effect of acetate to biomass ratio on simultaneous polyhydroxybutyrate generation and direct microbial growth in fast growing microbial culture.* Bioresource Technology, 2014. **171**: p. 314-322.

22. Van Aalst-van Leeuwen, M., et al., *Kinetic Modeling of Poly (-hydroxybutyrate) Production and Consumption by Paracoccus pantotrophus under Dynamic Substrate Supply.* Biotechnology and Bioengineering, 1997. **55**: p. 773-782.
23. Krishna, C. and M.C. Van Loosdrecht, *Substrate flux into storage and growth in relation to activated sludge modeling.* Water Research, 1999. **33**(14): p. 3149-3161.
24. Beccari, M., et al., *Effect of different carbon sources on aerobic storage by activated sludge.* Water Science and Technology, 2002. **45**(6): p. 157-168.
25. Van Loosdrecht, M. and J. Heijnen, *Modelling of activated sludge processes with structured biomass.* Water Science and Technology, 2002. **45**(6): p. 13-23.
26. Karahan-Gül, Ö., M. Van Loosdrecht, and D. Orhon, *Modification of activated sludge model no. 3 considering direct growth on primary substrate.* Water Science and Technology, 2003. **47**(11): p. 219-225.
27. Guisasola, A., et al., *Limitations of ASM1 and ASM3: a comparison based on batch oxygen uptake rate profiles from different full-scale wastewater treatment plants.* Water Science and Technology, 2005. **52**(10-11): p. 69-77.
28. Fan, J., et al., *Modification of the kinetics for modeling substrate storage and biomass growth mechanism in activated sludge system under aerobic condition.* Chemical Engineering Science, 2012. **78**: p. 75-81.
29. Karahan, Ö., M. van Loosdrecht, and D. Orhon, *Modeling the utilization of starch by activated sludge for simultaneous substrate storage and microbial growth.* Biotechnology and Bioengineering, 2006. **94**(1): p. 43-53.
30. Gao, F., J. Nan, and X. Zhang, *Simulating a cyclic activated sludge system by employing a modified ASM3 model for wastewater treatment.* Bioprocess and Biosystems Engineering, 2017. **40**(6): p. 877-890.
31. Vanrolleghem, P.A., et al., *A comprehensive model calibration procedure for activated sludge models.* Proceedings of the Water Environment Federation, 2003. **2003**(9): p. 210-237.
32. Beun, J., et al., *Stoichiometry and kinetics of poly-b-hydroxybutyrate metabolism in aerobic, slow growing, activated sludge cultures.* Biotechnology and Bioengineering, 2000. **67**(4): p. 379-389.
33. Nuhoglu, A., B. Keskinler, and E. Yildiz, *Mathematical modelling of the activated sludge process -the Erzincan case.* Process Biochemistry, 2005. **40**: p. 2467–2473.
34. Bing-Jie, N. and Y. Han-Qing, *Simulation of heterotrophic storage and growth processes in activated sludge under aerobic conditions.* Chemical Engineering Journal, 2008. **140**: p. 101-109.
35. Karahan, O., D. Orhon, and M.C. van Loosdrecht, *Simultaneous storage and utilization of polyhydroxyalkanoates and glycogen under aerobic conditions.* Water Science and Technology, 2008. **58**(4): p. 945-951.
36. Ferrai, M., G. Guglielmi, and G. Andreottola, *Modelling respirometric tests for the assessment of kinetic and stoichiometric parameters on MBBR biofilm for municipal wastewater treatment.* Environmental Modelling & Software, 2010. **25**(5): p. 626-632.
37. Fan, J., et al., *Development of mechanistically based model for simulating soluble microbial products generation in an aerated/non-aerated SBR.* Bioprocess and Biosystems Engineering, 2011. **34**(9): p. 1151.
38. Vanrolleghem, P.A., et al., *Estimating (combinations of) Activated Sludge Model No. 1 parameters and components by respirometry.* Water Science and Technology, 1999. **39**(1): p. 195-214.
39. Jiang, T., et al., *Calibrating a side-stream membrane bioreactor using Activated Sludge Model No. 1.* Water Science and Technology, 2005. **52**(10-11): p. 359-367.
40. Sin, G., et al., *A new approach for modelling simultaneous storage and growth processes for activated sludge systems under aerobic conditions.* Biotechnology and Bioengineering, 2005. **92**(5): p. 600-613.
41. Strotmann, U., et al., *Evaluation of a respirometric test method to determine the heterotrophic yield coefficient of activated sludge bacteria.* Chemosphere, 1999. **38**(15): p. 3555-3570.
42. Zarragoitia-González, A., *Desarrollo de modelos dinamicos para la simulacion y optimizacion de biorreactores con membrana sumergida para el tratamiento de aguas residuales*. 2009.

43. Delgado, L.F., et al., *Effect of cytostatic drugs on microbial behaviour in membrane bioreactor system.* Bioresource Technology, 2010. **101**(2): p. 527-536.
44. Vanrolleghem, P.A., et al., *Limitations of short-term experiments designed for identification of activated sludge biodegradation models by fast dynamic phenomena.* IFAC Proceedings Volumes, 1998. **31**(8): p. 535-540.