

Figura 4.308.- Representación gráfica de la evolución de la concentración de oxígeno disuelto durante uno de los experimentos de determinación del coeficiente de transferencia de materia de la fase gas a la líquida. La línea continua representa el ajuste numérico realizado (método de mínimos cuadrados no lineal).

Examinando la tabla 4.305. se observa que en general, los valores obtenidos con la sonda de la sección inferior son mayores a los obtenidos con la sonda de la sección superior. Tal efecto es debido a la agitación magnética, situada en la sección inferior. Estas diferencias son mucho menores cuando el caudal de aeración es de 5 L/min, porque cuanto mayor es el efecto de la velocidad superficial del gas (proporcional al caudal del gas) menor influencia tiene la agitación magnética en el valor del coeficiente. Por tanto, la variación de la relación de recirculación y de la velocidad de agitación afectan de forma mucho menos importante, al menos en el rango de caudales de gas estudiado.

Al igual que en el caso de los reactores a escala laboratorio, el coeficiente $K_L a$ se prevé heterogéneo a lo largo del reactor. Por esta razón y debido a que la fase líquida tiene un grado de mezcla importante, es necesario conocer el efecto de la mezcla de la fase líquida en las concentraciones de oxígeno de cada una de las secciones del reactor durante los experimentos. Para conocer tal efecto se han realizado dos tipos de simulaciones. Primero, una en la que se determina la evolución de la concentración de oxígeno disuelto considerando cada sección por separado, por tanto considerando nulo el efecto de la mezcla de la fase líquida (caudal de recirculación 18 mL/min). Segundo, otra simulación introduciendo la transferencia de oxígeno en el modelo de flujo propuesto para el reactor en las condiciones del experimento de determinación del coeficiente $K_L a$. El resultado de estas dos simulaciones se representa en la **figura 4.309**.

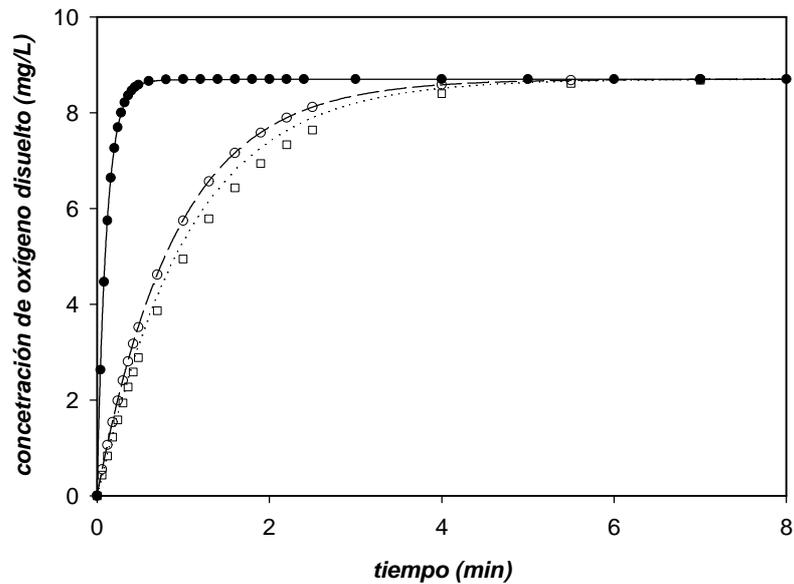


Figura 4.309a.- Simulación de los experimentos de determinación del coeficiente $K_{L,a}$ a partir del modelo de flujo con caudal de recirculación de 45 mL/min (— lecho, - - - sección inferior, sección superior). Simulación de la transferencia de oxígeno en cada una de las secciones de forma aislada (● lecho, ○ sección inferior y □ sección superior). Los coeficientes utilizados han sido: $(K_{L,a})_{lecho} = 0.15 \text{ s}^{-1}$, $(K_{L,a})_{inferior} = 0.018 \text{ s}^{-1}$, $(K_{L,a})_{superior} = 0.014 \text{ s}^{-1}$.

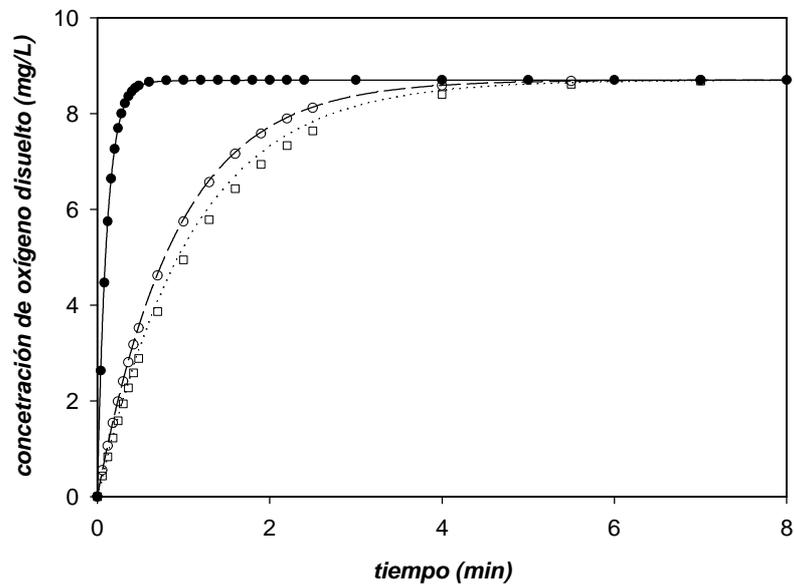


Figura 4.309b.- Simulación de los experimentos de determinación del coeficiente $K_{L,a}$ a partir del modelo de flujo con caudal de recirculación de 15 mL/min (— lecho, - - - sección inferior, sección superior). Simulación de la transferencia de oxígeno en cada una de las secciones de forma aislada (● lecho, ○ sección inferior y □ sección superior). Los coeficientes utilizados han sido: $(K_{L,a})_{lecho} = 0.15 \text{ s}^{-1}$, $(K_{L,a})_{inferior} = 0.018 \text{ s}^{-1}$, $(K_{L,a})_{superior} = 0.014 \text{ s}^{-1}$.

La figura 4.309. demuestra que la mezcla de la fase líquida no influye de forma sensible en los experimentos de determinación del coeficiente K_{La} , por tanto los valores estimados de coeficiente K_{La} son, en efecto, representativos de cada una de las secciones en las que se encuentra la sonda de oxígeno.

En el caso de la sección superior la simulación teniendo en cuenta la mezcla de la fase líquida tiene una ligera desviación respecto a la simulación que considera independientes las tres secciones. Esto significa que el valor del coeficiente K_{La} de la sección superior es en realidad ligeramente inferior al estimado en el experimento, debido a que esta sección tiene un volumen menor que el lecho y la sección inferior. El error cometido sería del orden de un 15 %, y una vez realizada una estimación precisa del coeficiente K_{La} en el lecho, el valor del coeficiente en la sección superior puede ser corregido.

La influencia de la mezcla en los experimentos es escasa debido a que la constante de tiempo de respuesta en los experimentos de determinación del coeficiente K_{La} es de aproximadamente 100 segundos mientras que la constante de tiempo de respuesta en los experimentos de distribución del tiempo de residencia es de unos 30 minutos. Estas diferencias tan importantes provocan que la influencia de la mezcla de la fase líquida durante el tiempo en que transcurre un experimento de determinación del coeficiente K_{La} sea despreciable, sobre todo en el caso de la sección inferior. En el caso de las columnas a escala laboratorio (como ya se ha discutido en el apartado 4.2.1.5.) a pesar de que también los tiempos característicos de la mezcla y la transferencia de oxígeno son muy similares a los descritos para el reactor piloto, los valores de coeficiente K_{La} no eran representativos (véase figura 4.211.). Este diferente comportamiento se debe, principalmente, a las diferencias entre los volúmenes relativos de cada una de las secciones de los reactores a escala laboratorio si éstos se comparan con los del reactor piloto.

Los valores presentados del coeficiente K_{La} en la tabla 4.305. son representativos de cada una de las secciones, debido a que durante los experimentos se puede despreciar el efecto de la mezcla de la fase líquida, aunque en el caso de la sección superior hay que tener en cuenta que existe cierto error en la determinación.

Correlaciones semiempíricas del coeficiente K_{La} en reactores de lecho fijo con dos fases fluidas en sentido ascendente

La determinación del coeficiente de transferencia de la fase gas a la líquida ha sido estudiada ampliamente en reactores de tanque agitado y columnas de burbujeo en condiciones típicas de reactores biológicos (por ejemplo, en la revisión realizada por Blanch y Clark, 1996). Para reactores de lecho fijo con dos fases fluidas (fase líquida y fase gas) se han publicado estudios en el campo de la Ingeniería Química en la mayoría de los casos para flujo en contracorriente (Mohunta *et al.*, 1969; Onda *et al.*, 1968; Sater y Levenspiel, 1966; Linek *et al.*, 1978, citados en la recopilación realizada por Carrà y Morbidelli, 1986). Para flujo en paralelo también existen correlaciones (Reiss, 1967; Charpentier, 1976 citados en la recopilación realizada por Carrà y Morbidelli, 1986), aunque la mayoría son para flujo descendente. Únicamente algunos estudios presentan

correlaciones específicas para el coeficiente volumétrico de transferencia de materia en el caso de flujo ascendente (Specchia *et al.*, 1974).

Los valores obtenidos mediante la correlación propuesta por Specchia *et al.* (1974), son considerados como erróneos por Carrà y Morbidelli (1986), mientras que Charpentier (1976), propone como valor conservativo de coeficiente K_{La} de 0.15 s^{-1} para reactores de lecho empacado con flujo en paralelo ascendente.

En general, las correlaciones semiempíricas determinadas para estimar el coeficiente volumétrico de transferencia de materia entre la fase gas y la líquida en reactores de lecho fijo, se pueden dividir en dos grupos: las que evalúan el coeficiente en función de la pérdida de carga o las que se basan en, además de las propiedades de las fases fluidas en la velocidad superficial de éstas. Habitualmente las conclusiones de los estudios realizados son que, aunque el coeficiente de transferencia de materia depende de la velocidad superficial del gas y del líquido, la influencia de la velocidad superficial del líquido es más importante (Charpentier, 1976), debido a que en los estudios la velocidad superficial del líquido es mayor que la del gas.

Uno de los problemas que dificultan el uso de estas correlaciones en reactores biológicos, son que tanto las velocidades superficiales de la fase gas y de la líquida, como la relación entre éstas no se hallan en el rango habitual utilizado en las correlaciones desarrolladas para reactores no biológicos. Si se aplican estas correlaciones a un caso como los reactores estudiados en este trabajo, en los que la velocidad superficial del líquido es realmente baja y además la velocidad superficial del gas es elevada (con relación a la del líquido), se obtienen valores excesivamente bajos. Este aspecto ya fue demostrado por Deront *et al.* (1998) al aplicar estas correlaciones para un reactor biológico de lecho fijo en flujo ascendente.

Deront *et al.* (1998), desarrollaron un método para medir el coeficiente de transferencia de materia en función de la pérdida de carga en un biorreactor de lecho fijo, y hallaron un rango de valores de coeficiente K_{La} de $0.01\text{-}0.024 \text{ s}^{-1}$, para unas velocidades superficiales de la fase líquida de $0.1\text{-}0.3 \text{ cm/s}$ y de $0.1\text{-}0.4 \text{ cm/s}$ para la fase gas y a una temperatura de 20°C .

Para realizar una comparación efectiva entre valores de parámetros hay que tener en cuenta diversos factores. La velocidad superficial de las dos fases fluidas, el diámetro, la densidad y la geometría del soporte (Fujie *et al.*, 1992) y las propiedades fisicoquímicas del líquido son las que inicialmente se consideran más importantes, pero el efecto de la temperatura y la configuración exacta de cada sistema puede provocar cambios importantes en el valor del coeficiente. Esto dificulta en gran medida la generalización de correlaciones semiempíricas para la estimación del coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno en reactores de lecho fijo.

En el caso que se está estudiando la temperatura es de unos 30°C , mientras que los estudios realizados utilizan habitualmente temperaturas más bajas. El aumento del coeficiente K_{La} al aumentar la temperatura se explica debido al aumento del coeficiente de difusión, el cual es directamente proporcional al coeficiente de transferencia (Danckwerts,

1967). El valor de $K_L a$ se incrementa en un 20 % al pasar de una temperatura de 20 a 25 °C (Deront *et al.*, 1998).

La configuración específica de cada sistema puede alterar también el coeficiente en el lecho: tipo de difusor empleado, la presencia de distribuidores y geometría del sistema anterior al lecho (en el caso estudiado existe un agitador magnético situado justo por debajo del difusor).

Debido a la problemática descrita asociada a las correlaciones semiempíricas existentes no es posible determinar el coeficiente de forma fiable. Por otra parte, tal y como se acaba de discutir existe una dificultad importante a la hora de realizar una comparación directa entre los valores publicados del coeficiente $K_L a$ y los obtenidos experimentalmente.

4.3.2.- Resultados de operación

En el reactor piloto se han estudiado principalmente las siguientes variables: carga amoniacal (variaciones tanto de la concentración de amonio como del caudal empleado), concentración de oxígeno disuelto y temperatura. Se ha seleccionado el reactor piloto para realizar un estudio de la influencia de la concentración de oxígeno disuelto y de la temperatura puesto que este reactor dispone de medida en línea de estas dos variables en dos puntos del reactor: la sección inferior y la sección superior (véase figura 3.1. en el apartado 3.3.1.) y además, se dispone de un control automático para el caso de la concentración de oxígeno disuelto (véase figura 3.11. Y apartado 3.3.2.3.).

4.3.2.1.- Condiciones experimentales

Las condiciones que se mantuvieron constantes durante todos los experimentos fueron las siguientes: oscuridad, pH del punto de consigna de 8.1 ± 0.1 y una agitación magnética de 400 r.p.m. y un relación de recirculación de 1:6 (caudal de alimento:caudal de recirculación). El resto de condiciones de operación: temperatura, concentración de amonio en el alimento, caudal del continuo y concentración de oxígeno disuelto, se fijan de forma individual en cada uno de los experimentos.

4.3.2.2.- Puesta en marcha

Los periodos de puesta en marcha se realizaron en modo continuo seleccionándose una velocidad de dilución del orden de la velocidad máxima de crecimiento de los microorganismos (aproximadamente 2 días de tiempo de duplicación, Prosser, 1989), de esta manera se estimula la inmovilización de las bacterias (van Loosdrecht y Heijnen, 1993), y por otra parte se reduce el riesgo de contaminación celular. La concentración inicial de amonio en el alimento es de 300 mg N-NH₄⁺/L, y la composición del medio es la descrita en el capítulo *Materiales y Métodos*, pero la esterilización se realizaba por filtración (0.22 μm, Opticap filter / Millipore / Bedford, MA, USA).

El inóculo utilizado es el obtenido en los cultivos en fermentador agitado (véase apartado 4.1.), con un volumen aproximado de 750 mL.

Se han realizado dos periodos de operación del reactor piloto, el primero de una duración aproximada de 12 meses y el segundo, después de 18 meses aún se encuentra en operación.

La duración aproximada de la puesta en marcha hasta conseguir la colonización de las partículas y el posterior desarrollo de la biopelícula ha sido de entre unos 70 días para el primer periodo de operación y 45 días para el segundo. En el primer periodo de operación el tiempo de residencia empleado en la puesta en marcha es de 35 h. Durante el segundo

periodo de operación el tiempo de residencia es de 80 h inicialmente, y después de unos 30 días éste se disminuyó hasta 54 h de tiempo de residencia (**tabla 4.306.**). Con la estrategia empleada en el segundo periodo de operación se consiguió rebajar en 25 días la duración de la puesta en marcha.

Tabla 4.306.- Duración del periodo de puesta en marcha en el reactor piloto y tiempo de residencia utilizado.

	Duración aproximada de la puesta en marcha (días)	Tiempo de residencia utilizado (h)
Primer periodo de operación	70	35
Segundo periodo de operación	45	80/50

La evolución de las concentraciones de amonio, nitrito y nitrato en la salida del reactor piloto durante los periodos de puesta en marcha se muestra en las **figuras 4.310.** (primer periodo de operación) y **4.311.** (segundo periodo de operación).

La colonización visible de las partículas de soporte se inició en ambos casos en la parte baja del lecho, extendiéndose posteriormente a lo largo de éste.

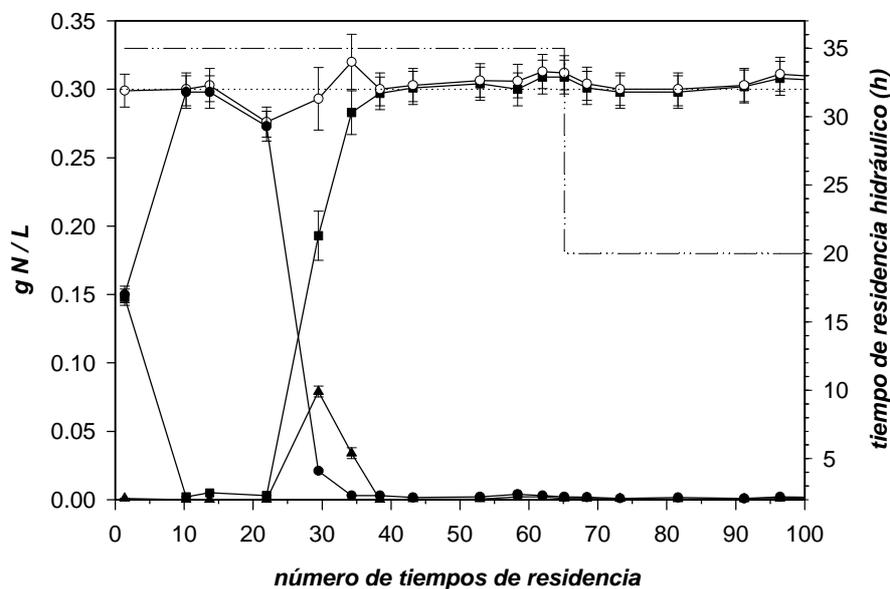


Figura 4.310.- Puesta en marcha del primer periodo de operación del reactor piloto. Evolución de las concentraciones de amonio (●), nitrito (▲), nitrato (■), y nitrógeno total (○ suma de las concentraciones de amonio, nitrito y nitrato experimentales). concentración de amonio del alimento, - - - tiempo de residencia (volumen de líquido/caudal de alimento).

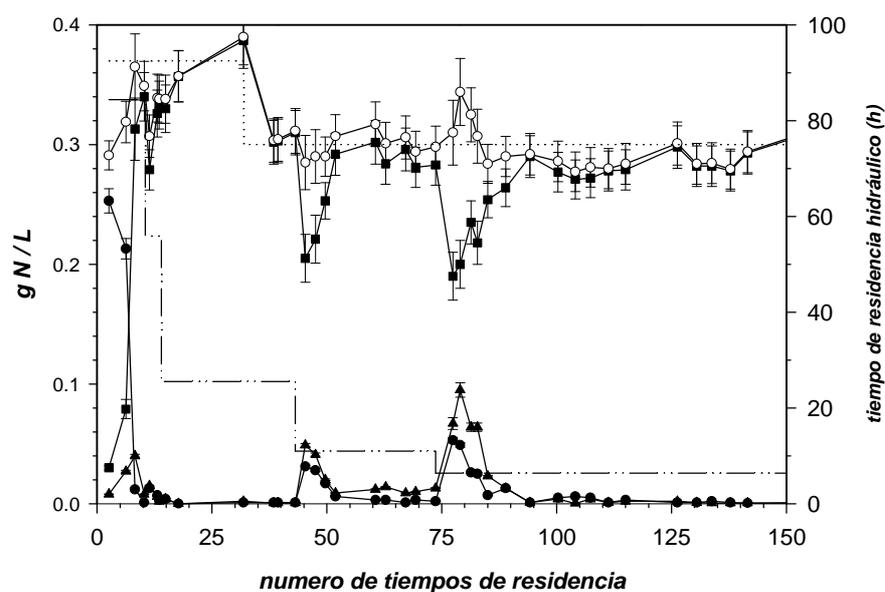


Figura 4.311.- Puesta en marcha del segundo periodo de operación del reactor piloto. Evolución de las concentraciones de amonio (●), nitrito (▲), nitrato (■), y nitrógeno total (○ suma de las concentraciones de amonio, nitrito y nitrato experimentales). concentración de amonio del alimento, - - - tiempo de residencia (volumen de líquido/caudal de alimento).

4.3.2.3.- Resultados de los experimentos

Carga máxima alcanzada

La carga amoniaca alimentada al reactor se aumentó progresivamente para estudiar cual era la máxima capacidad de nitrificación del reactor. La carga volumétrica se evalúa al igual que en el caso de los reactores a escala laboratorio, como el cociente de la concentración de amonio en el alimento y el tiempo de residencia (respecto al volumen total del reactor).

Los estados estacionarios obtenidos se presentan en la **tabla 4.307.**, en la que se detallan las condiciones de cada uno de los experimentos.

La máxima carga alcanzada en el reactor piloto es de $1.35 \text{ kg N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{día}^{-1}$. La capacidad bibliográfica volumétrica de nitrificación en lechos flotantes (Martins dos Santos *et al.*, 1998) es de entre $0.5 - 1.5 \text{ kg N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{día}^{-1}$ para sistemas con un área específica de entre $200 \text{ y } 700 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$. El área específica del reactor piloto ha sido estimada en $705 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ (véase apartado 4.311.), con lo que resulta razonable que el valor obtenido se halle en la parte alta del intervalo citado. Al contrario que en los reactores a escala laboratorio, el área específica del reactor piloto es relativamente elevada para este tipo de sistemas, con lo que el máximo de carga alcanzado aumenta considerablemente. Transformando el valor de carga alcanzado a unidades de $\text{kg N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$ (para conseguir un valor de carga por unidad de superficie de soporte) se obtiene un valor de $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ kg N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$, mientras que el obtenido en los reactores a escala laboratorio es de $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ kg N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$.

Como ya se ha descrito en el apartado 4.2.2.3. al discutir los valores de carga alcanzados en los reactores a escala laboratorio, los sistemas de nitrificación que utilizan lechos flotantes están limitados precisamente por la superficie específica disponible del reactor. Al ser ésta la limitación que impide obtener mayores capacidades de carga, los valores de carga amoniacal por unidad de superficie deberían ser semejantes para estos sistemas, como en efecto así sucede.

Tabla 4.307a.- Estados estacionarios alcanzados en el reactor piloto durante el primer periodo de operación, los valores de carga están calculados por unidad de volumen de reactor. La temperatura empleada en todos los experimentos es de 28 °C. La carga total eliminada se refiere a la convertida a nitrato.

Concentración del alimento (g N-NH ₄ ⁺ / L)	Carga de amonio a la entrada (kg N·m ⁻³ ·día ⁻¹)	Carga de amonio a la salida (kg N·m ⁻³ ·día ⁻¹)	Carga de nitrito a la salida (kg N·m ⁻³ ·día ⁻¹)	Carga de amonio eliminada (%)	Carga total eliminada (%)
0.3	0.14	1.6·10 ⁻⁴	3.4·10 ⁻⁴	99.9	99.6
0.3	0.17	2.8·10 ⁻⁴	5.6·10 ⁻⁴	99.8	99.5
0.3	0.34	5.6·10 ⁻⁴	1.1·10 ⁻³	99.8	99.5
0.3	0.68	1.1·10 ⁻³	2.3·10 ⁻³	99.8	99.5
0.6	1.35	2.3·10 ⁻³	2.3·10 ⁻³	99.8	99.7
1.2	1.35	1.1·10 ⁻³	1.1·10 ⁻³	99.9	99.8

Tabla 4.307b.- Estados estacionarios alcanzados en el reactor piloto durante el segundo periodo de operación, los valores de carga están calculados por unidad de volumen de reactor. La temperatura empleada en todos los experimentos es de 30 °C. La carga total eliminada se refiere a la convertida a nitrato.

Concentración del alimento (g N-NH ₄ ⁺ / L)	Carga de amonio a la entrada (kg N·m ⁻³ ·día ⁻¹)	Carga de amonio a la salida (kg N·m ⁻³ ·día ⁻¹)	Carga de nitrito a la salida (kg N·m ⁻³ ·día ⁻¹)	Carga de amonio eliminada (%)	Carga total eliminada (%)
0.3	0.13	2.3·10 ⁻⁴	3.0·10 ⁻⁴	99.8	99.6
0.3	0.53	8.8·10 ⁻⁴	2.7·10 ⁻³	99.8	99.3
0.3	1.29	1.2·10 ⁻²	4.8·10 ⁻²	99.0	95.4
0.6	0.93	7.9·10 ⁻⁴	1.1·10 ⁻³	99.9	99.8
0.6	1.35	3.4·10 ⁻³	3.4·10 ⁻³	99.8	99.5
1.1	1.18	1.3·10 ⁻³	1.9·10 ⁻³	99.9	99.7

Aporte de oxígeno

En el caso del reactor piloto como ya se ha descrito, el caudal de aeración es constante (3 L/min) y el control de oxígeno disuelto actúa manipulando la composición del caudal de gas. Para estudiar el efecto de la concentración de oxígeno disuelto se realizaron experimentos a carga de entrada elevada (1.18 kg N-NH₄⁺·m⁻³·día⁻¹), variando en escalón la concentración de oxígeno disuelto, de 80 a 40 % y luego a de 40 a 20 %. Una vez se había alcanzado el estado estacionario a 20 %, se aumentó de nuevo la concentración de oxígeno hasta alcanzar el 80 %, haciendo primero un escalón a 40 % de oxígeno disuelto.

Los resultados obtenidos mediante estas perturbaciones se muestran en las **figuras 4.312. - 4.315.** y en la **tabla 4.308.**

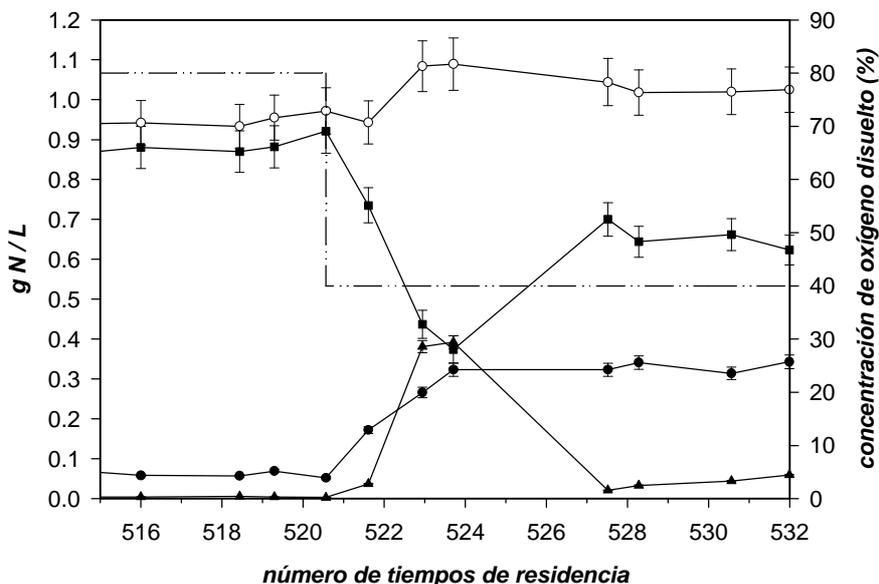


Figura 4.312.- Perturbación en escalón del oxígeno disuelto, de un 80 a un 40 %. Evolución de las concentraciones de amonio (●), nitrito (▲), nitrato (■), y nitrógeno total (○ suma de las concentraciones de amonio, nitrito y nitrato experimentales), - · - · - concentración de oxígeno disuelto del punto de consigna. El tiempo de residencia hidráulico empleado es de 10 h y la concentración del alimento 1.1 g N-NH₄⁺/L.

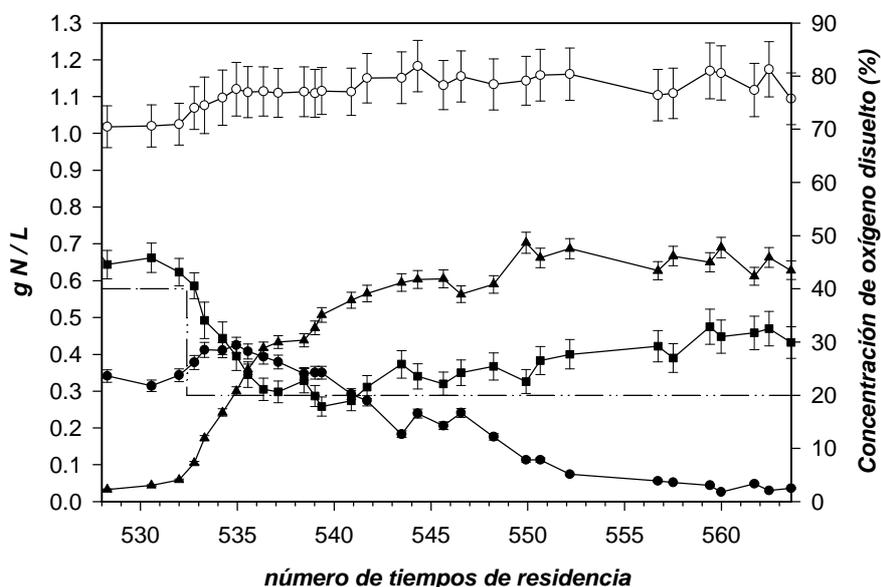


Figura 4.313.- Perturbación en escalón del oxígeno disuelto, de un 40 a un 20 %. Evolución de las concentraciones de amonio (●), nitrito (▲), nitrato (■), y nitrógeno total (○ suma de las concentraciones de amonio, nitrito y nitrato experimentales), - · - · - concentración de oxígeno disuelto del punto de consigna. El tiempo de residencia hidráulico empleado es de 10 h y la concentración del alimento 1.1 g N-NH₄⁺/L.

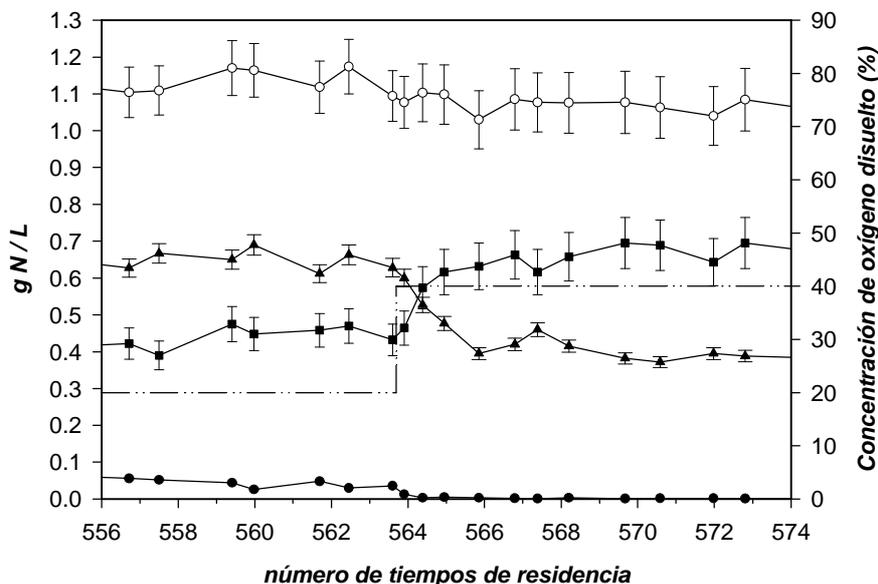


Figura 4.314.- Perturbación en escalón del oxígeno disuelto, de un 20 a un 40 %. Evolución de las concentraciones de amonio (●), nitrito (▲), nitrato (■), y nitrógeno total (○ suma de las concentraciones de amonio, nitrito y nitrato experimentales), - · - · - concentración de oxígeno disuelto del punto de consigna. El tiempo de residencia hidráulico empleado es de 10 h y la concentración del alimento 1.1 g N-NH₄⁺/L.

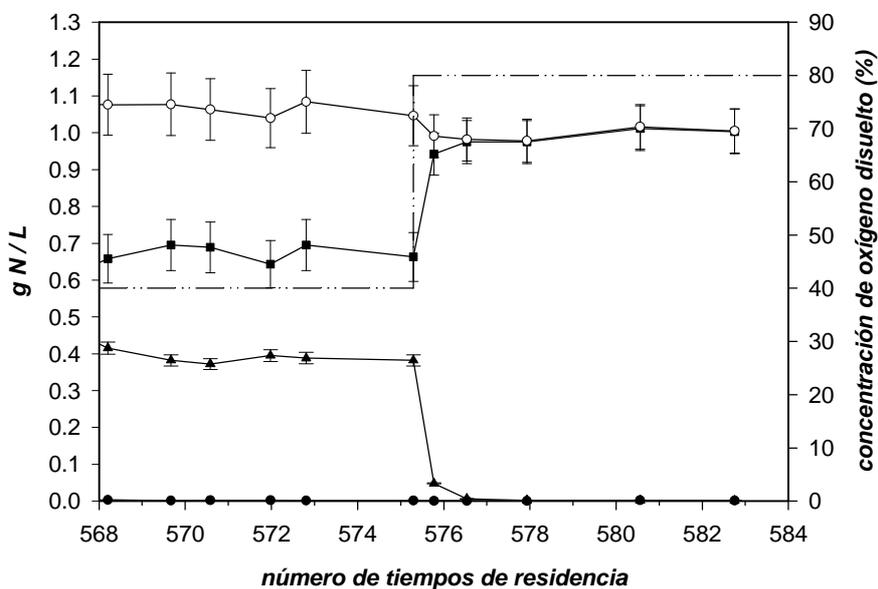


Figura 4.315.- Perturbación en escalón del oxígeno disuelto, de un 40 a un 80 %. Evolución de las concentraciones de amonio (●), nitrito (▲), nitrato (■), y nitrógeno total (○ suma de las concentraciones de amonio, nitrito y nitrato experimentales), - · - · - concentración de oxígeno disuelto del punto de consigna. El tiempo de residencia hidráulico empleado es de 10 h y la concentración del alimento 1.1 g N-NH₄⁺/L.

Tabla 4.308.- Estados estacionarios alcanzados en el reactor piloto durante los experimentos de limitación por oxígeno, los valores de carga están calculados por unidad de volumen de reactor. La temperatura empleada en todos los experimentos es de 28 °C, y la concentración de amonio en el alimento es de 0.11 gN/L. El tiempo de residencia hidráulico es de 10h.

Concentración de oxígeno disuelto (%)	Carga de amonio a la entrada (kg N· m ⁻³ · día ⁻¹)	Carga de amonio a la salida (kg N· m ⁻³ · día ⁻¹)	Carga de nitrito a la salida (kg N· m ⁻³ · día ⁻¹)	Carga de amonio eliminada (%)	Carga total eliminada (%)
40	1.18	3.7·10 ⁻¹	4.4·10 ⁻²	68.5	64.8
20	1.18	4.7·10 ⁻²	7.3·10 ⁻¹	96.0	34.3
40	1.18	1.8·10 ⁻³	4.5·10 ⁻¹	99.8	61.6
80	1.18	1.3·10 ⁻³	1.9·10 ⁻³	99.9	99.7

La nitrificación parcial a nitrito mediante la manipulación de la concentración de oxígeno disuelto ha sido observada y descrita por varios autores. En los experimentos realizados se estudia como la concentración de nitrito en el efluente aumenta ante un descenso en la concentración de oxígeno disuelto, a menudo provocado disminuyendo la velocidad superficial del gas. Este efecto ha sido estudiado en reactores con biomasa inmovilizada en diferentes sistemas: inmovilización natural en biopelícula, tales como lecho móvil (Nogueira *et al.*, 1998), reactor *gas-lift* (Garrido *et al.*, 1997), y lecho flotante (Joo *et al.*, 2000).

Durante los experimentos realizados en el reactor piloto la nitrificación parcial a nitrito se ha conseguido disminuyendo la concentración de oxígeno disuelto, pero la variable manipulada en este caso, ha sido la presión parcial de oxígeno y no la velocidad superficial del gas, puesto que ésta se mantenía constante a lo largo de todos los experimentos (el caudal de gas era constante y se variaba la composición del gas). La variable que se compara con el punto de consigna en el control de oxígeno disuelto se determina como una media aritmética (véase apartado 3.4.1.3.) entre las concentraciones medidas de oxígeno disuelto en las secciones superior e inferior del reactor. La tendencia observada durante la operación a elevada carga, ha sido que la concentración de oxígeno disuelto en la parte inferior es ligeramente menor que en la sección superior del reactor.

La nitrificación parcial a nitrito en células libres se debe a que la especie *Nitrosomonas europaea* posee una afinidad mucho mayor por el oxígeno que *Nitrobacter winogradskyi* (Hendrikus *et al.*, 1993). Debido a este hecho, cuando se establece competencia en condiciones en las que el oxígeno resulta limitante, se observa acumulación de nitrito y no de amonio. En células inmovilizadas, sin embargo, se desconoce el mecanismo mediante el cual se produce la nitrificación parcial. Es decir, no está claro si la nitrificación parcial se produce debido a una separación espacial de poblaciones de las dos cepas de bacterias en la biopelícula, o al igual que en el caso de las células libres, la nitrificación parcial se produce por la diferencia de afinidad por el oxígeno entre los dos tipos de bacterias (Garrido *et al.* 1997).

En los experimentos presentados (figuras 4.312. – 4.315.) se observa como aumenta la concentración de nitrito en estado estacionario, al disminuir la concentración de oxígeno disuelto. Esto sucede en todas las perturbaciones excepto en la de la figura 4.312.; en este experimento se observa como inicialmente después de un estado transitorio en el que se

acumulan tanto amonio como nitrito, sólo el nivel de amonio residual se mantiene constante a una elevada concentración (0.330 g N-NH₄⁺/L), mientras que el nitrito disminuye hasta una concentración de 0.039 g N-NO₂⁻/L. Este comportamiento no puede ser atribuido (al menos en su totalidad) a inhibición de la especie *Nitrosomonas*, debido a que la concentración de amoniaco libre al pH y temperatura de trabajo no alcanza los valores fijados por Anthonisen (los efectos de la inhibición durante los experimentos se tratan más adelante). Por tanto, en este caso, el aumento de amonio en el efluente debe estar ligado a la estructura de la biopelícula, concretamente a la disposición espacial de las poblaciones relativas de *Nitrosomonas* y *Nitrobacter*.

Durante el primer estado estacionario (pseudostacionario) *Nitrosomonas*, a pesar de su mayor afinidad por el oxígeno, está limitado por la transferencia de materia interna en la biopelícula (debido a su distribución espacial en la biopelícula). No obstante, en estas condiciones, la especie *Nitrobacter* está inhibida debido a la concentración de amoniaco libre (Según Anthonisen *et al.*, 1976). Si se examina el valor de nitrito entre los tiempos de residencia 528-532 (figura 4.312.), se observa que éste tiene un ligero aumento, quizás atribuible al efecto de la inhibición de la especie *Nitrobacter*. Por tanto, la acumulación de nitrito está determinada no sólo por la diferente afinidad de las dos cepas por el oxígeno, sino también debido al hecho que *Nitrobacter* está inhibido por amoniaco libre, la aparición de la cual ha sido provocada por la disposición espacial de las dos cepas en la biopelícula, que determina que *Nitrosomonas* esté limitado por oxígeno.

Por tanto, en el caso de la biopelícula desarrollada en el lecho flotante estudiado, la nitrificación parcial a nitrito mediante limitación por oxígeno disuelto es producto de dos factores: la diferencia de afinidad por el oxígeno entre las dos cepas, y la inhibición de *Nitrobacter*. De modo que para alcanzar, en las condiciones estudiadas, un efluente con elevado contenido en nitrito ha sido necesario un estadio previo en el que *Nitrobacter* sufre inhibición por amoniaco libre, debido a la distribución de las dos especies en la biopelícula.

Por otra parte, a lo largo del experimento presentado en la figura 4.313. se observa como la concentración de amonio disminuye con el tiempo en un estado transitorio extraordinariamente largo (7.5 días). Este comportamiento puede responder a dos posibles situaciones: un fenómeno de adaptación de *Nitrosomonas*, influenciado en parte por la inhibición de *Nitrobacter*, o bien debido a que las poblaciones relativas y/o la distribución espacial de las dos cepas en la biopelícula estén variando.

Según estos experimentos, la limitación por oxígeno existe ya a 3.5 mg/L de oxígeno disuelto (aproximadamente un 40 % en base a un calibrado a presión atmosférica en las condiciones del cultivo). Este valor es superior al citado por Garrido *et al.* (1997), que determinaba en 2.5 mg/L la concentración de oxígeno disuelto, por debajo de la cual existía limitación. Estas diferencias son atribuibles a que la concentración de oxígeno disuelto a lo largo del reactor varíe incluso en estado estacionario. Aunque la mezcla de la fase líquida es muy cercana al comportamiento de un tanque perfectamente agitado, debido a que el consumo de oxígeno está localizado en el lecho (donde se encuentra la biopelícula), pueden existir perfiles de concentración de oxígeno disuelto a lo largo del reactor.

Esta situación queda reflejada cuando se realiza una simulación en la que al modelo de flujo propuesto se le introduce la transferencia de oxígeno entre fases y el consumo de oxígeno equivalente al que se produce en el primero de los experimentos de limitación por oxígeno, obteniéndose los resultados que se muestran en la **figura 4.316**. Obsérvese que la concentración de oxígeno disuelto que se obtiene en estado estacionario es diferente en cada una de las secciones. Para realizar esta simulación se ha tomado como concentración de saturación 40 % (en base a un calibrado con aire a presión atmosférica), ya que tal y como se puede observar en la figura 4.316., la concentración de saturación y la concentración que se alcanza en estado estacionario en las secciones superior e inferior son muy similares; esto se debe a que en estas secciones el consumo de oxígeno es prácticamente inexistente puesto que no hay biopelícula, y por tanto únicamente se está despreciando el posible consumo de oxígeno por parte de células libres.

La concentración de oxígeno disuelto que se alcanza en estado estacionario en el lecho depende del valor de coeficiente K_{La} , ya que cuanto menor sea éste menor será la concentración en estado estacionario del lecho.

Si se representan las velocidades de oxidación de amonio y nitrito frente a la concentración de oxígeno disuelto medido en la sección inferior y/o superior, se observa como la oxidación de amonio se ve afectada a concentraciones de oxígeno disuelto menores que la oxidación de nitrito (**figura 4.317**). El comportamiento observado por Garrido *et al.* (1997) es equivalente, pero como ya se ha mencionado, las concentraciones de oxígeno disuelto son inferiores, con lo que la curva está desplazada respecto a los valores experimentales obtenidos en el presente estudio.

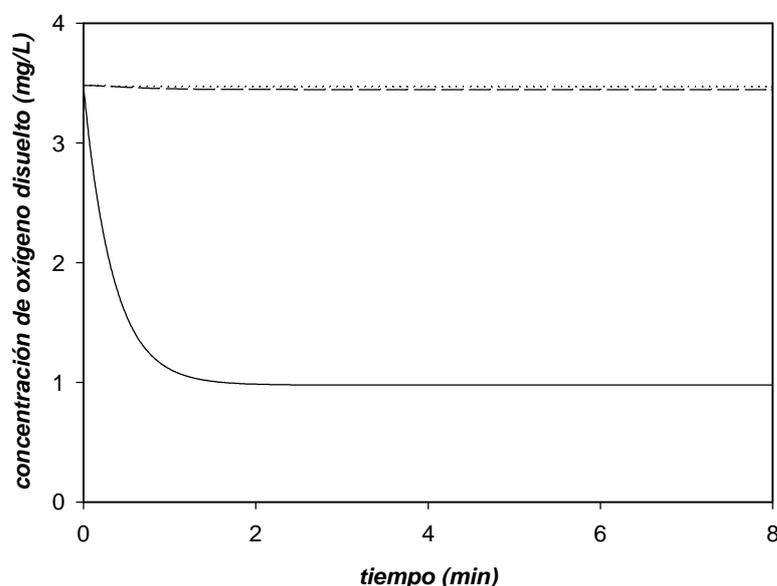


Figura 4.316.- Simulación de las concentraciones de oxígeno disuelto alcanzadas en estado estacionario a lo largo del reactor: concentración del oxígeno disuelto en la sección inferior (.....), en la sección superior (— · —) y en el lecho (—). Se ha utilizado un valor de coeficiente K_{La} de $0.1 s^{-1}$ para las tres secciones (el valor del coeficiente en las secciones superior e inferior no influye de forma importante en el resultado de la simulación).

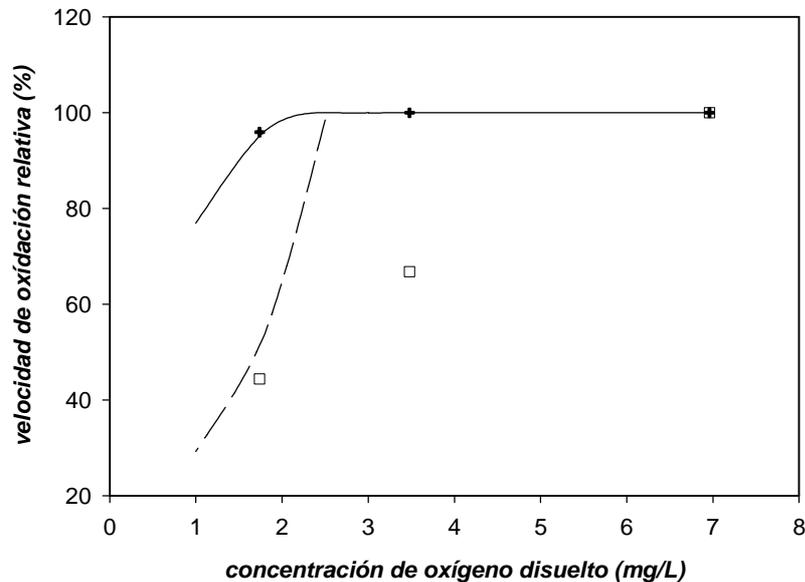


Figura 4.317.- Representación gráfica de las velocidades relativas de oxidación de amonio y nitrito respecto a la velocidad de oxidación sin limitación por oxígeno. Las velocidades relativas de oxidación obtenidas en el reactor piloto se representan para el amonio (+) y para el nitrito (□). Las velocidades obtenidas en el estudio realizado por Garrido et al. (1997), se representan mediante línea continua (—) para el amonio y mediante línea discontinua (---) para el nitrito. La concentración de oxígeno disuelto es la medida por las sondas de oxígeno.

Estimación del coeficiente K_{La} mediante un método directo

Al igual que en el caso de los reactores a escala laboratorio, se ha estimado el coeficiente K_{La} del lecho mediante un método directo (Kargi y Moo-Young, 1985; ecuación 4.255.). En el caso de los experimentos del reactor piloto la concentración de oxígeno disuelto es conocida pero sólo en las secciones superior e inferior (donde están ubicadas las sondas), pero no en el lecho.

En los casos en que existe limitación por oxígeno disuelto, esta limitación se provoca aportando menos oxígeno al reactor, pero manteniendo el caudal de gas constante. Por tanto, la composición de oxígeno del gas que entra al reactor se disminuye, hasta conseguir el nivel de oxígeno disuelto fijado por el punto de consigna. Esto significa que la concentración de saturación es menor debido a que la presión parcial de oxígeno en la fase gas disminuye.

Debido a que a la interacción del control de oxígeno disuelto y la presión del circuito de gases provocaba oscilaciones en la concentración de oxígeno disuelto, tanto el controlador másico de nitrógeno como el oxígeno entran en funcionamiento alternativamente; por esta razón es complejo conocer con precisión la composición del gas de entrada al reactor, y por tanto la concentración de saturación del oxígeno en estas condiciones. Así, para determinar la concentración de saturación de cada uno de los

experimentos se toma la concentración de oxígeno disuelto medida en estado estacionario en las secciones inferior y/o superior, dado que en estas zonas el consumo de oxígeno es despreciable y es razonable suponer que debido al gran caudal de aeración están en condiciones de saturación.

Al igual que en el caso de los reactores a escala laboratorio no se conoce la concentración de oxígeno disuelto en el lecho. Para poder estimar el coeficiente K_{La} se considera que la concentración de oxígeno disuelto a partir de la cual se produce limitación por oxígeno es de 2.5 mg O₂/L (Garrido *et al.*, 1997). En el estudio que realizaron estos autores en un reactor con células inmovilizadas en biopelícula se obtuvo como resultado que la oxidación de amonio no se limitaba por encima de 1.8 mg O₂/L. Estos valores son independientes de la transferencia de oxígeno entre el gas y el líquido, y dependen por tanto, únicamente de la transferencia de oxígeno del líquido a la biopelícula, por esta razón se pueden considerar como válidos para realizar una primera aproximación al valor del coeficiente de transferencia de oxígeno entre la fase gas y la líquida.

En el estado estacionario que se destaca en **negrita sobre fondo gris** en la **tabla 4.309**, se acumuló una cantidad importante de nitrito pero se eliminaba la práctica totalidad del amonio, como ya se ha discutido. Este estado estacionario se ha seleccionado para estimar el coeficiente K_{La} , mediante el método directo, suponiendo un rango de concentraciones de oxígeno disuelto en el lecho de 1.8-2.5 mg/L (en este rango de concentraciones se acumula nitrito y no amonio, según Garrido *et al.*, 1997). Debido a que el caudal de gas se mantiene constante, el valor del coeficiente K_{La} debe ser el mismo en todos los experimentos (descartando posibles oscilaciones de las propiedades físicas de la fase líquida), por lo que, a partir de este valor de coeficiente estimado, se ha determinado el valor de la concentración de oxígeno disuelto en el lecho para el resto de experimentos.

Si el valor obtenido de coeficiente K_{La} para el lecho se compara con los valores obtenidos en el apartado 4.3.2.3. para las secciones superior e inferior del reactor, se observa que éstos últimos son menores (del orden de 10 veces menores), estas diferencias están provocadas principalmente por dos causas: los valores de coeficiente K_{La} de las secciones inferior y superior serán siempre menores al valor de coeficiente del lecho, puesto que las velocidades superficiales del gas en las secciones superior e inferior del reactor son inferiores (debido a que el soporte disminuye el área efectiva transversal al flujo de gas); y segundo la tortuosidad del lecho favorece la transferencia de materia.

Tabla 4.309.- Cálculo del coeficiente K_{La} (experimento resaltado en **negrita sobre fondo gris). A partir de este valor de coeficiente (que se considera constante durante los experimentos), se determinan el resto de concentraciones de oxígeno disuelto en el lecho.**

Concentración de oxígeno disuelto (%)	Carga de amonio eliminada (%)	Carga total eliminada (%)	Concentración de saturación (mg/L)	Concentración de oxígeno disuelto en el lecho (mg/L)	K_{La} (s ⁻¹)
40	68.5	64.8	3.5	[2.3-2.8]	[0.25-0.15]
20	96.0	34.3	1.8	[0.1-0.8]	[0.25-0.15]
40	99.8	61.6	3.5	[1.8-2.5]	[0.25-0.15]
80	99.8	99.9	7.0	[5.2-5.9]	[0.25-0.15]

De este modo, en el caso del reactor piloto el valor del coeficiente K_{La} en el lecho con biopelícula desarrollada se ha acotado en el rango $[0.15-0.25] \text{ s}^{-1}$, que es el único valor disponible del coeficiente, puesto que como ya se ha discutido en el apartado 4.3.2.3., no se dispone de valores del coeficiente en el lecho anteriores a la inoculación del reactor ni procedentes de correlaciones semiempíricas.

Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura en el proceso de nitrificación ha sido ampliamente estudiado en el campo de la depuración de aguas residuales. La temperatura óptima del proceso de nitrificación está en el rango 28-30 °C (Leenen *et al.*, 1997; Fdz-Polanco *et al.*, 1994).

Aunque en el campo de la depuración de aguas residuales el efecto de la temperatura adquiere gran importancia, estudiándose la influencia de esta variable en un rango amplio (5 – 30 °C), en el presente trabajo no se ha considerado de vital importancia utilizar un rango de temperaturas tan amplio, puesto que la nitrificación se lleva a término en un biorreactor que dispone de control de temperatura.

Mientras el reactor estaba operando a máxima carga, se realizaron perturbaciones en la temperatura y se realizó un seguimiento de las concentraciones de amonio, nitrito y nitrato. Los resultados obtenidos se presentan en la **tabla 4.309.** y en la **figura 4.318.**

Nitrosomonas europaea es más sensible ante los cambios de temperatura que *Nitrobacter winogradskyi* (Wijffels y Tramper, 1995), por tanto, se observa una mayor acumulación de amonio que de nitrito al disminuir la temperatura.

Tabla 4.309.- Descenso en el capacidad de nitrificación en función de la temperatura. La actividad relativa se ha determinado a partir de la carga total eliminada a 30 °C.

Temperatura (°C)	Carga de amonio a la entrada (kg N· m ⁻³ · día ⁻¹)	Concentración de amonio residual (g N-NH ₄ ⁺ /L)	Concentración de nitrito residual (g N-NO ₂ /L)	Actividad relativa (%)
30	1.35	0.019	0.002	100
28	1.35	0.032	0.001	98
24	1.35	0.039	0.002	96

Por otra parte, Leenen *et al.* (1997), sostienen que *Nitrobacter* es menos sensible ante cambios en la temperatura si esta especie se encuentra inmovilizada. Si se comparan los resultados obtenidos con la variación de la actividad relativa en función de la temperatura en células en suspensión (**figura 4.319.**), se observa como las células inmovilizadas son menos sensibles a los cambios de temperatura. Además, en esta figura, se comparan también los resultados obtenidos en otros estudios que utilizan cultivos inmovilizados. Como se puede observar los resultados de otros estudios son muy similares al comportamiento obtenido en el presente estudio.

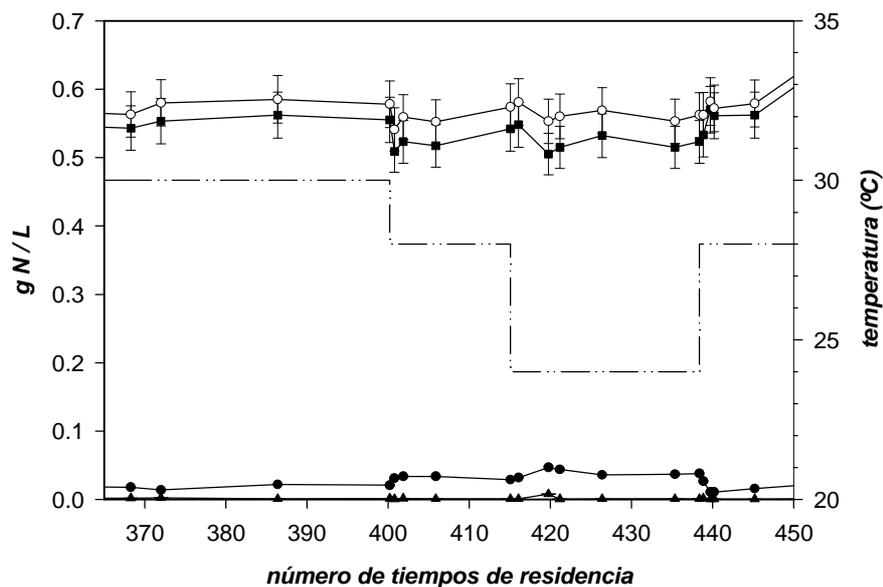


Figura 4.318.- Perturbaciones en escalón de la temperatura. Evolución de las concentraciones de amonio (●), nitrito (▲), nitrato (■), y nitrógeno total (○ suma de las concentraciones de amonio, nitrito y nitrato experimentales), - · - temperatura del reactor. El tiempo de residencia hidráulico empleado es de 5 h y la concentración del alimento 0.6 g N-NH₄⁺/L.

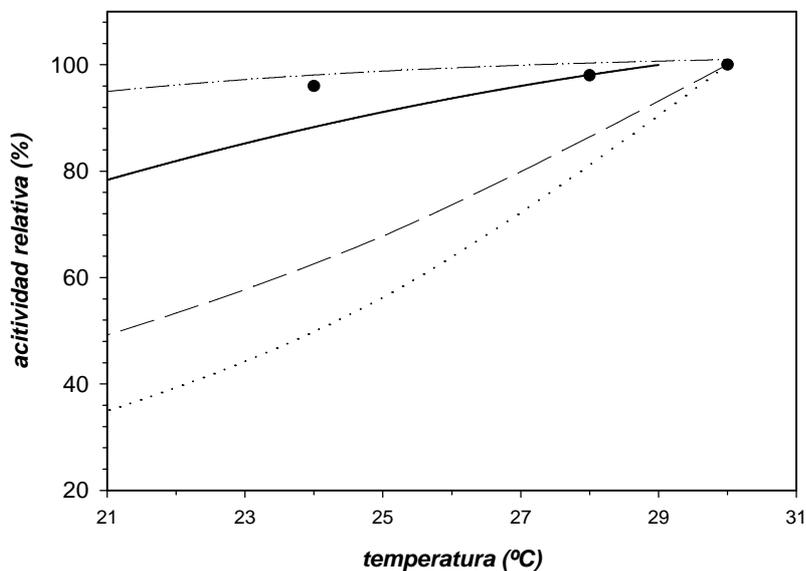


Figura 4.319.- Efecto de la temperatura en el la carga eliminada (actividad relativa respecto a 30 °C). ● puntos experimentales; — efecto de la temperatura en un reactor de nitrificación de lecho fijo con soporte de porcelana (Fdz-Polanco et al., 1994); - · - efecto de la temperatura en Nitrobacter agilis inmovilizado de forma artificial en cuentas de carragenato (Leenen et al., 1997); - - - efecto de la temperatura en un cultivo en suspensión de Nitrobacter agilis (Wijffels y Tramper, 1995); efecto de la temperatura en un cultivo en suspensión de Nitrosomonas europaea (Wijffels y Tramper, 1995).

Efectos de inhibición durante los experimentos

En los experimentos realizados con el reactor piloto durante el primer periodo de operación, en ninguno de los estados estacionarios apareció inhibición de ninguna de las dos especies bacterianas.

En cambio, en el segundo periodo de operación, durante dos de los experimentos de limitación por oxígeno, se acumuló suficiente amonio como para que *Nitrobacter* estuviese inhibido por amoniaco libre (véase **tabla 4.310.**). En estos experimentos, por tanto, *Nitrobacter* no sólo estaba limitado por un deficiente aporte de oxígeno, sino que la concentración de amonio existente resultaba inhibitoria (según Anthonisen *et al.*, 1976).

Además durante uno de los estados estacionarios la concentración de amoniaco libre es superior a 10 mg N/L (véase tabla 4.310.), lo que según Anthonisen *et al.* (1976) podría inhibir a *Nitrosomonas* (aunque la inhibición típicamente se considera a partir de 150 mg N/L de amoniaco libre, Anthonisen *et al.* defienden que la inhibición se inicia en el rango 10-150 mg/L). No obstante, aunque a esta concentración de amoniaco libre se iniciase la inhibición de *Nitrosomonas* no justifica en modo alguno la elevada concentración de nitrógeno amoniacal en el efluente (0.330 g N-NH₄⁺/L).

Otro factor a tener en cuenta son las elevadas concentraciones de sustrato/producto utilizadas (1.2 g N/L), que pueden afectar a la actividad de *Nitrosomonas* y *Nitrobacter* debido simplemente al aumento de la presión osmótica (Hunik *et al.*, 1992; Hunik *et al.*, 1993), sin embargo el efecto a esta concentración, aunque existente, es mínimo (según el estudio realizado por estos autores).

Tabla 4.310.- Concentraciones de amoniaco libre superiores a 1 ppm en los estados estacionarios alcanzados durante ambos periodos de operación con el reactor piloto.

Concentración de oxígeno disuelto (%)	Carga de amonio a la entrada (kg N · m ⁻³ · día ⁻¹)	Carga de amonio eliminada (%)	Carga total eliminada (%)	N-NH ₃ mg/L	Especie inhibida
40	1.18	68.5	64.8	40.2	<i>Nitrobacter</i>
20	1.18	96.0	34.3	5.1	<i>Nitrobacter</i>

Balance de nitrógeno

Como se ha descrito en el apartado 4.2.2.3. en el caso de los reactores a escala laboratorio, la cantidad de nitrógeno que se transforma en biomasa no puede determinarse por diferencia debido a la precisión en los análisis de los compuestos nitrogenados. No obstante, el parámetro r_x definido en la ecuación 4.260. y 4.261. como velocidad de formación de biomasa, se representa en la **figura 4.320.** en función del tiempo. Examinando esta gráfica se observa que existe una dispersión importante, y aunque en el promedio de valores, esté ligeramente alejado del 2 % bibliográfico (Kowalski y Lewandowski, 1983), no puede afirmarse que exista desnitrificación. En la figura 4.320. (a y b) se observa una tendencia diferente al aumentar el tiempo de operación. Esto se debe a

que la carga de amonio que llega al reactor se aumenta progresivamente, y al aumentar ésta también aumenta el error en la determinación de la concentración de nitrato. No obstante, como ya se ha discutido, no se pueden extraer conclusiones definitivas, debido precisamente al error asociado a r_x .

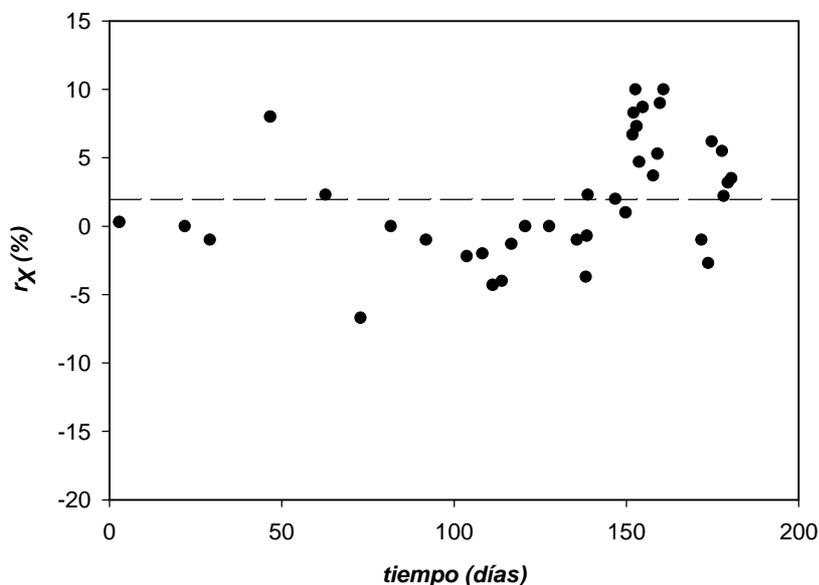


Figura 4.320a.- Representación gráfica del valor en porcentaje de la velocidad de crecimiento de biomasa, expresada en g N-biomasa por unidad de volumen y unidad de tiempo (r_x) para cada una de las muestras analizadas durante el primer periodo de operación del reactor piloto. El valor medio (1.9%) se representa mediante la línea discontinua (— — —).

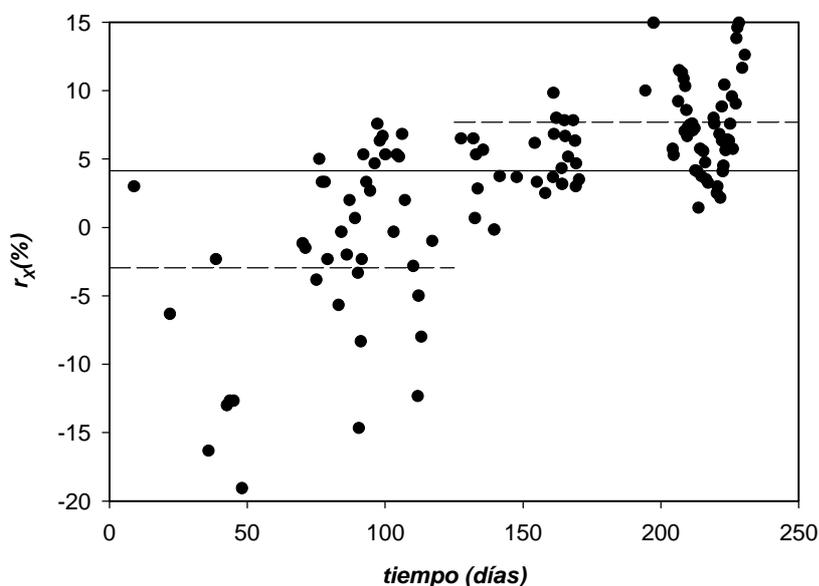


Figura 4.320b.- Representación gráfica del valor en porcentaje de la velocidad de crecimiento de biomasa, expresada en g N-biomasa por unidad de volumen y unidad de tiempo (r_x) para cada una de las muestras analizadas durante el segundo periodo de operación del reactor piloto. El valor medio se representa mediante la línea continua para el periodo completo (4.1 %) y en línea discontinua (— — —) en dos periodos diferentes (- 3.0 % y 7.7 %).

4.3.2.4.- Análisis de la columna una vez parada la operación

Estimación de la concentración de biomasa

Una vez parada la operación del reactor piloto después del primer periodo de operación (aproximadamente un año), se procedió a la determinación de la concentración de biomasa en el reactor del mismo modo al descrito en el caso de los reactores a escala laboratorio (apartado 4.2.2.4.). El peso seco de biomasa obtenido fue de 81 g. A partir de este valor de peso seco de biopelícula, es posible determinar la concentración de biomasa por unidad de volumen de reactor:

$$[X]_{biopelícula} = \frac{\text{peso seco de biomasa}}{\text{volumen de reactor}} = \frac{81 \text{ g}}{8.1 \text{ L}} = 10 \text{ g/L} \quad (4.313.)$$

Esta concentración de biomasa obtenida se encuentra en el rango típico presentado por Martins dos Santos *et al.* para filtros flotantes (1998). La concentración es menor que la obtenida en los reactores a escala laboratorio (20 g/L). Estas diferencias se deben al tipo de operación del reactor, mientras que el reactor a escala laboratorio soportó durante periodos importantes cargas amoniacales superiores a la carga máxima, estimulándose de esta manera el crecimiento de la biopelícula, en el reactor piloto no ha operado bajo este tipo de condiciones de carga, reduciéndose la concentración de biopelícula.

Estimación del espesor de biopelícula

A partir de las consideraciones tenidas en cuenta en el caso de los reactores a escala laboratorio, es posible estimar el grosor de la biopelícula si ésta fuese homogénea en todo el lecho:

$$V_{biopelícula} = 81.1 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mL}}{0.2 \text{ g biomasa seca}} = 0.405 \text{ L} \quad (4.314.)$$

$$V_{total} = V_{soporte} + V_{biopelícula} = 4.305 \text{ L} \quad (4.315.)$$

$$V_{soporte} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_1^3 \cdot N^o_{partículas} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{0.41}{2}\right)^3 \cdot N_p \Rightarrow N_p = 108072 \quad (4.316.)$$

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_2^3 \cdot N_p = V_{total} \Rightarrow r_2 = \sqrt[3]{\frac{V_{total}}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_p}} = 0.212 \text{ cm} \quad (4.317.)$$

$$r_2 = r_1 + \text{espesor de biopelícula} = \frac{0.41 \text{ cm}}{2} + \text{espesor de biopelícula} \quad (4.318.)$$

$$\text{Espesor de biopelícula} = 0.07 \text{ mm}$$

Las diferencias en la concentración de biopelícula y por tanto su espesor entre el reactor piloto y los reactores a escala laboratorio responden principalmente a dos causas: la primera, tal y como ya se ha comentado, es la diferencia en la carga amoniacal aplicada en cada uno de los casos, y la segunda es que debido a los problemas operacionales que se detectaron durante este primer periodo de operación, se realizaron maniobras de control de biopelícula poco tiempo antes de detener la operación del reactor, con lo cual, la concentración de biopelícula se había alterado de forma forzada.

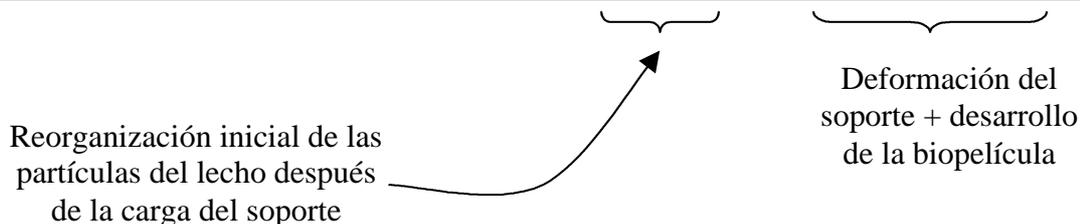
Como ya se ha descrito en el caso de los reactores a escala laboratorio, la biopelícula tiende a desarrollarse en los espacios que dejan las partículas de soporte, de forma que la biopelícula se reparte de forma no homogénea. Por otra parte, en el reactor piloto se observó como se acumulaba una cantidad de biopelícula importante en la entrada del lecho (**figura 4.321.**).

Variación de la porosidad del lecho

La variación de la fracción libre de lecho se debe principalmente a dos causas (como ya se ha descrito para los reactores a escala laboratorio en el apartado 4.2.2.4.): la compactación del soporte y el desarrollo de la biopelícula. A partir de estos dos efectos se ha estimado que la variación de la porosidad del lecho (**tabla 4.311.**). Después de un año de operación, el soporte se había deformado de forma muy importante, llegando a impedir el funcionamiento habitual del reactor (véase apartado 4.3.2.5.).

Tabla 4.311.- Variación de la fracción de sólidos (soporte y biopelícula) durante el primer periodo de operación de los reactores a escala laboratorio. La fracción inicial de sólidos es 0.63 (apartado 4.3.1.1.)

Tiempo de operación	2-3 semanas	6 meses	1 año
Variación de la altura de lecho	-5 cm	-9	-21 (colmatación)
Fracción de sólidos (incluyendo la biopelícula)	0.69	0.77*	0.80*



* Para realizar los cálculos se ha considerado que el volumen de biopelícula es constante a partir de 6 meses, y por otra parte, que la fracción de soporte se mantenía constante, asignando la variación de altura del lecho a la variación de volumen de soporte.

Acumulación de biopelícula en los espacios libres del lecho, disminuyendo la fracción libre en el lecho.

Acumulación de biopelícula en la entrada del lecho.

Aumento de la concentración de biomasa libre debido a una maniobra de control de biopelícula en contracorriente.

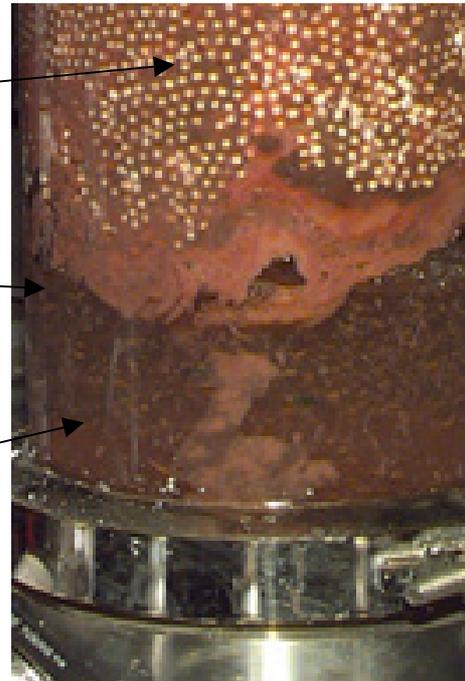


Figura 4.321.- Acumulación de biopelícula en la entrada del lecho. La fotografía corresponde al primer período de operación, cuando el tiempo de operación era de unos 6 meses. Las partículas de soporte habían sufrido deformación debido a la presión.

Eliminación forzada de biomasa en los reactores: control de la biopelícula

Para evitar el excesivo desarrollo de biopelícula en el lecho se ha diseñado un protocolo de eliminación forzada de biomasa (véase figura 4.321.), tal y como se ha descrito para los reactores a escala laboratorio. Este procedimiento consiste en invertir el sentido del flujo en el lecho invirtiendo el sentido del flujo de recirculación. El método utilizado en el reactor piloto es idéntico al realizado en las columnas a escala laboratorio (apartado 4.2.2.4.).

Observaciones microscópicas

Una vez se concluyó la operación de los reactores se recogieron muestras de la biopelícula adherida al soporte, y sin despegarla de éste se prepararon muestras para ser observadas mediante técnicas de microscopía laser confocal (Confocal Laser Scanning). La preparación de las muestras ya se ha descrito en para los reactores a escala laboratorio (apartado 4.3.2.5.). Los resultados de estas observaciones se presentan en la **figura 4.322.**

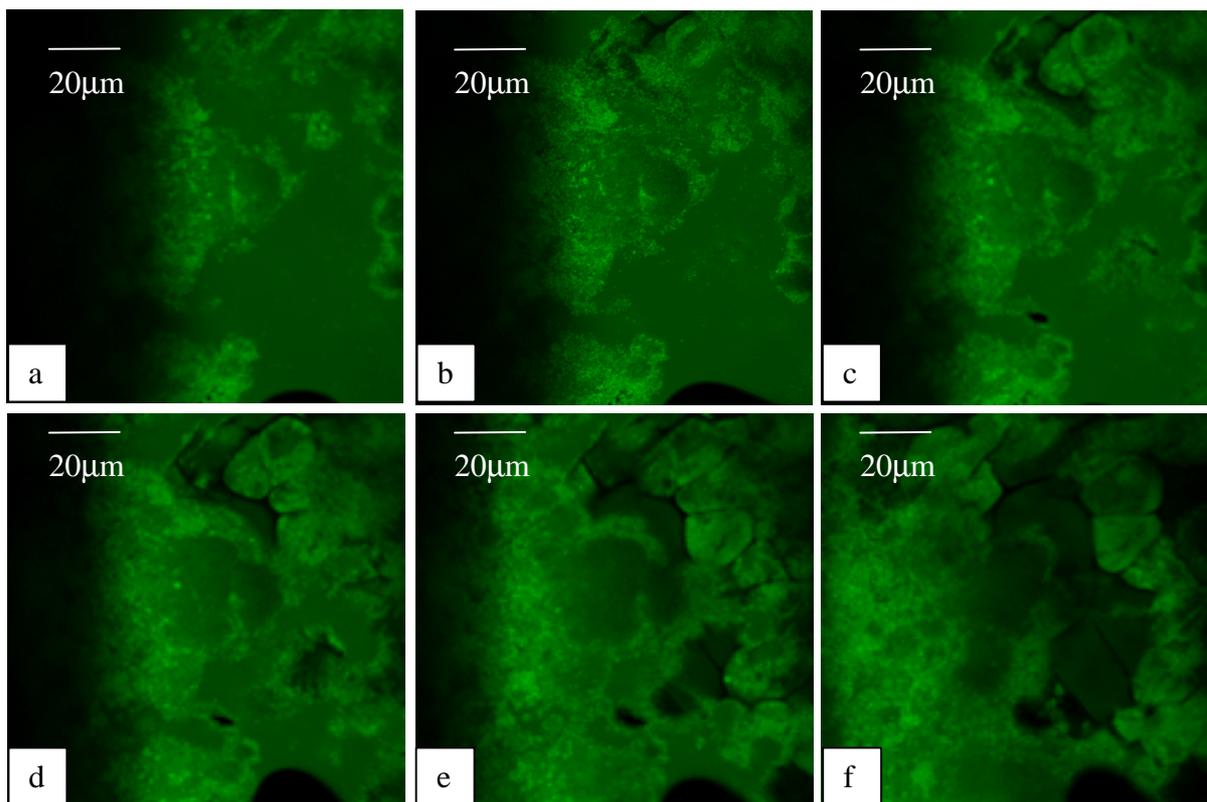


Figura 4.322.- Serie de fotografías realizadas mediante microscopía láser confocal. Objetivo de 63 aumentos, cada una de las fotografías está realizada con una diferencia de enfoque de 4.2 micras. En la primera de las fotografías se aprecia únicamente la biopelícula que recubre el soporte mientras que en las siguientes, al conseguir enfocar planos inferiores es posible distinguir la estructura microscópica de la superficie de la partícula de soporte. La observación se realiza desde la superficie externa de la partícula (a) y va avanzando hacia capas interiores de la misma (b - f).

En la figura se observa la biopelícula (4.322.a, imagen externa) y conforme se va cambiando el plano de enfoque (4.322.b-f) se logran observar las partículas que integran cada una de las esferas de soporte (en el ángulo superior derecho de cada una de las fotografías), las cuales están recubiertas por las células.

4.3.2.5.- Problemas operacionales del reactor piloto. Mejoras en el diseño.

Durante el primer periodo de operación del reactor piloto se detectaron serios problemas operacionales que afectaban a la viabilidad de la operación en continuo del reactor durante periodos de tiempo prolongados, y obligan a efectuar con frecuencia operaciones de mantenimiento, a pesar de las cuales, como ya se ha mencionado, el reactor quedó completamente obturado al cabo de un año de operación en continuo.

Uno de los accidentes habituales durante este periodo de operación fue la inundación del circuito de gases. Esto ocurría debido a que el reactor no disponía de válvulas antirretorno en las posiciones críticas, para evitar así que una oscilación brusca de la presión inundase el circuito de gases. Antes del segundo periodo de operación del reactor

se dispusieron válvulas antirretorno que soportaran la esterilización mediante vapor en el circuito de gases, en los circuitos de recirculación y en las entradas de ácido y base (tal y como se ha descrito en el apartado 3.1.1.)

No obstante, el mayor problema detectado fue la deformación del soporte, que terminó por colmatarse el lecho, impidiendo la circulación de gas. Para evitar este efecto, se reajustó la presión máxima que iba a soportar el reactor a 50 mbar (manométricos), de forma que cada vez que se alcanzaba este valor, la válvula de sobrepresión se abría, controlando la presión siempre por debajo de este valor.

En la **figura 4.323.** se presentan fotografías del aspecto del reactor piloto en la parte final del primer periodo de operación, durante el que se produjo la colmatación del lecho. Además en la **figura 4.324.** se presentan fotografías del reactor piloto durante el segundo periodo de operación, una vez se había reajustado el límite de presión en el circuito de gases de 200 mb a 50 mb (ambos manométricos) y se realizaban controles de la biomasa proliferada en el reactor.

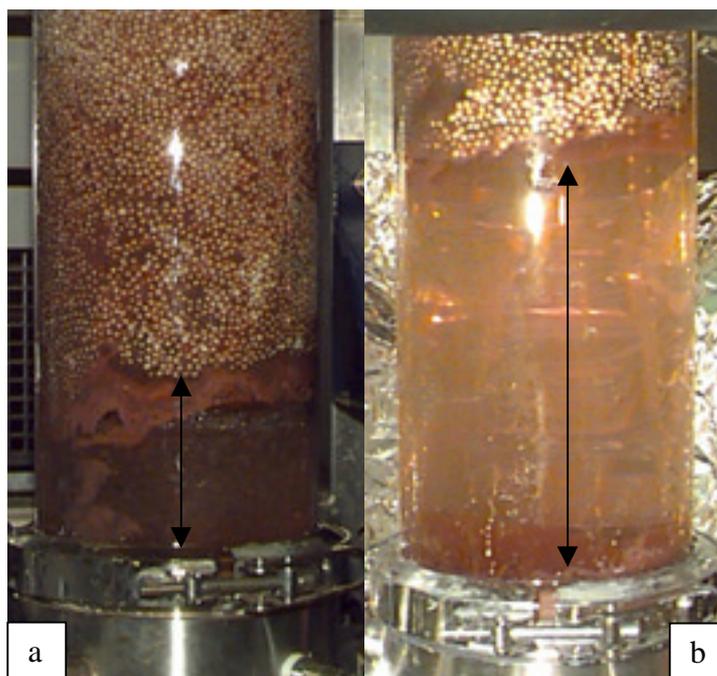


Figura 4.323.- Primer periodo de operación. Compactación del lecho: después de 6 meses de operación (a, 16 % compactación del lecho) y después de 1 año (b, 38 % de compactación del lecho).

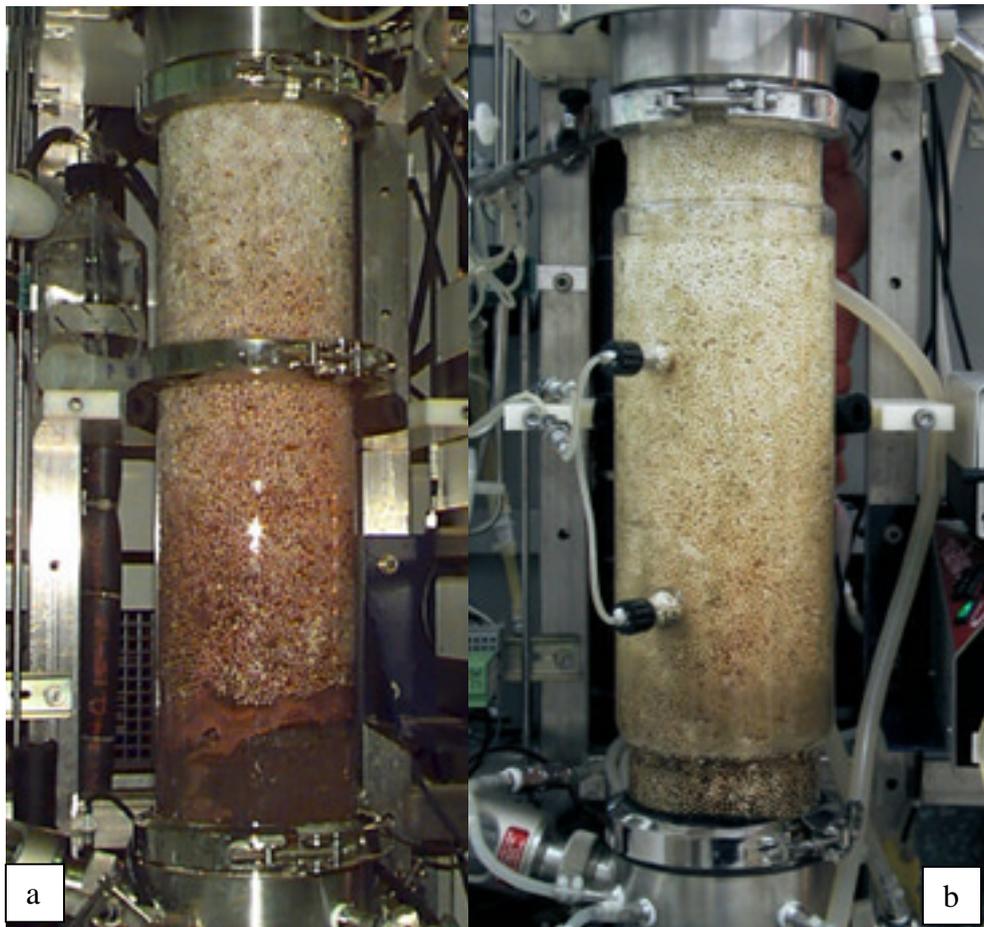


Figura 4.324.- Comparación del aspecto del reactor piloto en los dos periodos de operación: primer periodo de operación (6 meses de operación, fotografía 'a'), segundo periodo de operación (10 meses de operación, fotografía 'b'). Obsérvese que la compactación del lecho ha sido eliminada por completo en el segundo periodo de operación. La biopelícula se desarrolla de forma más importante en la parte baja del lecho.

4.4.-Modelización

Una vez estudiada la caracterización física del reactor y a partir de los conocimientos extraídos de los resultados de operación, es posible desarrollar un modelo que permita la descripción de la operación en las condiciones habituales del proceso. Además, como ya se ha mencionado en el capítulo introductorio, para determinar el tipo de modelo a construir, resulta imprescindible definir las aplicaciones posteriores para las que el modelo va a ser utilizado:

- Descripción e interpretación de aspectos generales que empíricamente se han observado durante la operación de los reactores, como son:
 - La respuesta del sistema ante perturbaciones (principalmente variaciones en la carga de amonio), ya que la aparición de concentraciones importantes de nitrito en la salida del tercer compartimento (compartimento nitrificante) es una de las situaciones que se deben minimizar (ya que el cuarto compartimento, colonizado por *Spirulina platensis*, no utiliza el nitrito como fuente de nitrógeno (Creus, 2000) y por tanto, el nitrito producido por el compartimento III podrá llegar a la tripulación provocando problemas por su toxicidad).
 - La dinámica de colonización del lecho, que se inicia en la parte inferior, y asciende a lo largo de éste, hasta colonizarlo por completo.
 - La escasa presencia de perfiles de concentración de sustratos y productos a lo largo del lecho (que a priori pareciera entrar en contradicción con la distribución no homogénea de la biomasa a lo largo del lecho).
- Dentro del proyecto MELISSA, una posible aplicación del modelo sería utilizarlo para realizar acciones de control desde el sistema de control supervisor (GPS), siendo una primera aproximación del comportamiento del compartimento nitrificante en la simulación del control del bucle MELISSA en su totalidad.

El tiempo de cálculo es factor limitante al tratar de enfocar el modelo a una posible aplicación de control. Por esta razón y junto con la limitada información de que se dispone del sistema (debido principalmente al hecho de que los reactores deben conservar su axenicidad), plantear un modelo riguroso que tuviese en cuenta las limitaciones difusionales de los sustratos en la biopelícula queda fuera del alcance de los objetivos descritos. De este modo, se intentan realizar aproximaciones y simplificaciones que limiten de un lado el número de parámetros necesarios (ya que la mayoría no podrían ser estimados

empíricamente), y por otra, que se disminuyese de forma importante el volumen de cálculos necesarios, consiguiéndose una reducción considerable del tiempo de cálculo.

Sin embargo, una de las necesidades definidas del modelo es que consiga describir los posibles estados transitorios (y no sólo los estados estacionarios) que se producen ante perturbaciones del sistema, por lo cual el modelo desarrollado debe ser un modelo dinámico. Es necesario alcanzar un compromiso que permita conseguir ambos objetivos simultáneamente: un tiempo de cálculo no excesivo y una descripción dinámica de los estados transitorios.

De este modo, en el siguiente apartado se determinan las posibles aproximaciones, las hipótesis generales planteadas en la construcción del modelo, así como los parámetros necesarios para su desarrollo.

4.4.1.- Planteamiento del modelo. Aproximaciones y parámetros utilizados

A partir de los objetivos descritos en el apartado anterior, se realiza un planteamiento del modelo que parte de las siguientes hipótesis:

- El crecimiento celular de los dos microorganismos, *Nitrosomonas* y *Nitrobacter*, en la biopelícula sigue la cinética descrita por Hunik *et al.* (1994), cuyos parámetros han sido validados para células axénicas inmovilizadas en matrices poliméricas.
- Las células activas de la biopelícula no sufren ningún tipo de limitación difusional en las condiciones de operación consideradas.
- Se ha considerado que las células se desarrollan únicamente en el lecho, despreciándose la posible degradación por parte de células en suspensión o adheridas en las secciones superior e inferior.
- En las condiciones de proceso del compartimento nitrificante el crecimiento estará siempre limitado por amonio en el caso de *Nitrosomonas* y por nitrito en el caso de *Nitrobacter*.
- El modelo hidrodinámico del reactor debe ser replanteado para conseguir describir una distribución heterogénea de células a lo largo del lecho. Es decir, a pesar de que los resultados de los experimentos de distribución del tiempo de residencia indican prácticamente una mezcla completa de la fase líquida, en lo que se refiere a la biopelícula, el modelo debe permitir explicar la distribución no uniforme de las células a lo largo del reactor, lo que de hecho se ha observado experimentalmente.

Teniendo en cuenta estas premisas, se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de valor inicial, como resultado del planteamiento del balance de materia para cada uno de los compuestos de nitrógeno o especies celulares (substratos, productos y cada uno de los microorganismos). El esquema de reactor que se ha considerado para plantear los balances de materia que permitan construir el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de valor inicial es el que se presenta en la **figura 4.401**.

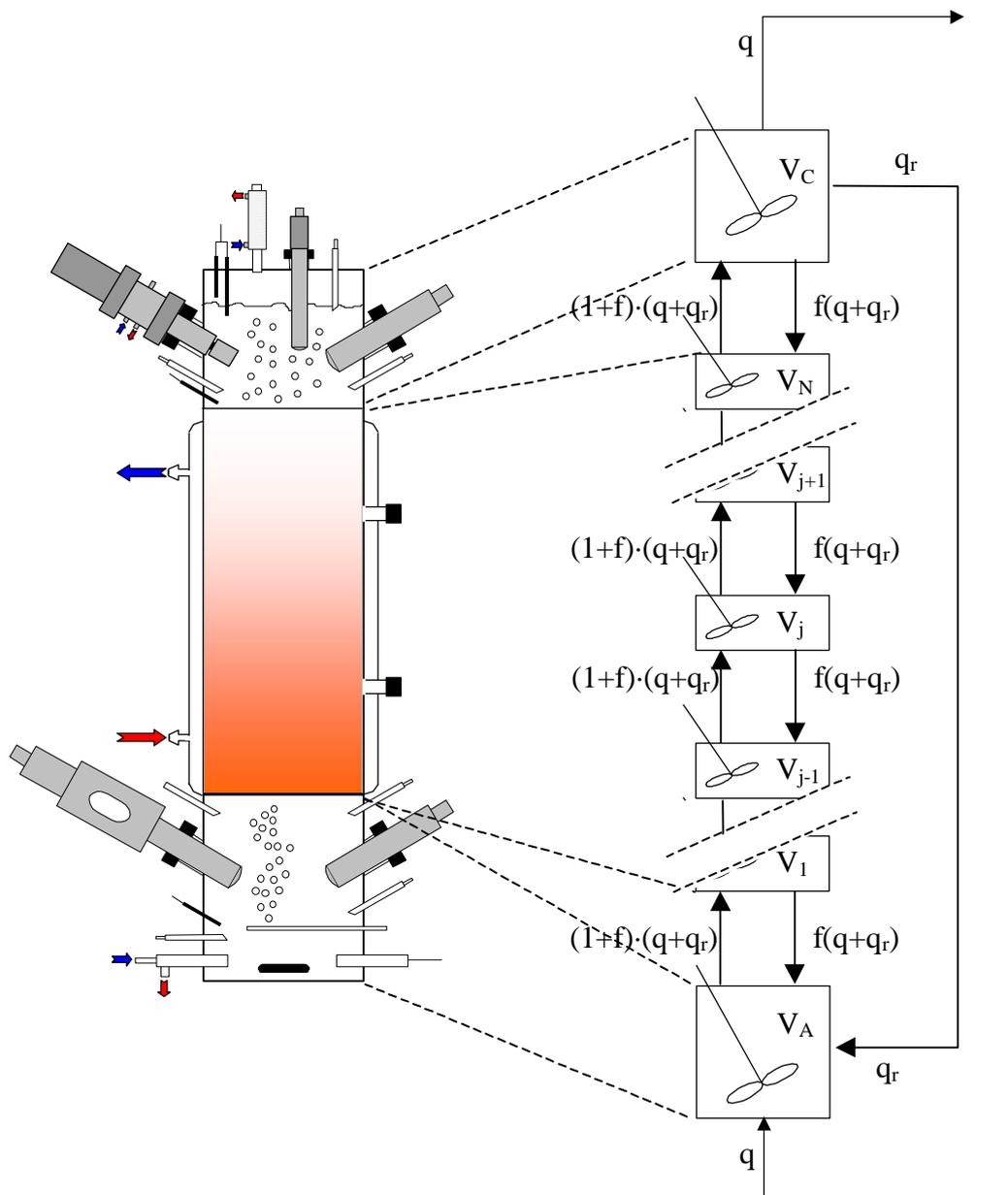


Figura 4.401.- Esquema del modelo propuesto para desarrollar el estudio de modelización, en el que el lecho empacado se divide en N tanques (de igual volumen). Donde: q es caudal de entrada al reactor, q_r el caudal de recirculación externa, V_i el volumen de cada una de las partes (siendo A: sección inferior, C: sección superior, y $j=1,2,\dots,N$ secciones que integran el lecho), f el coeficiente de retromezcla y $f(q+q_r)$ el caudal de retromezcla entre tanques.

El sistema de ecuaciones resultante se presenta a continuación:

$$\frac{dS_A^i}{dt} = \frac{1}{V_A} (q \cdot S_0^i + q_r \cdot S_C^i + f \cdot (q + q_r) \cdot S_1^i - (1 + f) \cdot (q + q_r) \cdot S_A^i) \quad (4.401.)$$

$$\frac{dS_1^i}{dt} = \dots$$

⋮

$$\frac{dS_j^i}{dt} = \frac{1}{V_B/N} ((1 + f) \cdot (q + q_r) \cdot S_{j-1}^i + f \cdot (q + q_r) \cdot S_{j+1}^i - (1 + 2 \cdot f) \cdot (q + q_r) \cdot S_j^i) + r_X^S \quad (4.402.)$$

⋮

$$\frac{dS_N^i}{dt} = \dots$$

$$\frac{dS_C^i}{dt} = \frac{1}{V_C} ((1 + f) \cdot (q + q_r) \cdot S_N^i - (1 + f) \cdot (q + q_r) \cdot S_C^i) \quad (4.403.)$$

$$\frac{dX_1^k}{dt} = \dots$$

⋮

$$\frac{dX_j^k}{dt} = \hat{i}^k \cdot X_j^k - Y_{X/S}^k \cdot m^k \cdot \left(1 - \frac{\mu^k}{\mu_{\max}^k} \right) X_j^k - K_d \cdot X_j^k \quad (4.404.)$$

⋮

$$\frac{dX_N^k}{dt} = \dots$$

Estando fijado el valor a tiempo cero de las variables: S_j^i, X_j^k .

El miembro izquierdo de cada una de las ecuaciones es el término de acumulación, ya sea de la concentración de un sustrato o producto (i) en cada una de las partes del reactor (j) (S_j^i , g N / L), o de la concentración de células activas (X_j^k , g/L) de cada uno de los microorganismos (k) en cada una de las partes del lecho (j). En el miembro derecho se han incluido las variables que afectan a los términos de entrada y salida y al término de generación. Estas variables se describen a continuación:

Variables de operación:

- Caudal de alimento (q, L/h)
- Caudal de recirculación (q_r , L/h)
- Caudal de aeración (q_a , L/h)
- Concentración de sustrato en el alimento (S_0^i , g N / L)

VARIABLES DEFINIDAS EN LA CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL REACTOR Y POR EL MODELO DE FLUJO:

- Volúmenes de líquido de cada una de las partes del reactor (V_j , L)
- Coeficiente de retromezcla (f , adimensional)
- Volumen muerto (V_m , L)

PARÁMETROS CINÉTICOS BIBLIOGRÁFICOS Y ESTEQUIOMÉTRICOS:

- Constante de afinidad por el substrato (K_s^k , g N/L)
- Velocidad específica máxima de crecimiento (\hat{i}_{max}^k , h^{-1})
- Coeficiente de mantenimiento (m^k , g N·g⁻¹ células·h⁻¹)
- Rendimiento biomasa substrato ($Y_{x/s}^k$, g/g)

Después de presentar esta serie de ecuaciones que permitirían describir la variación de la concentración de amonio, nitrito, nitrato y células activas de cada uno de los microorganismos, cabe señalar cuáles son los parámetros desconocidos, los cuales serán los parámetros de optimización seleccionados:

- **Concentraciones a tiempo cero de cada uno de los dos microorganismos:** una vez inoculado el reactor, en pocas horas se arranca la operación en continuo (véase apartado de puesta en marcha, 4.2.2.2. y 4.3.2.2.), aunque la concentración del inóculo sea conocida con relativa exactitud, parte de las células no se adhieren a la superficie del soporte y por tanto desaparecen del reactor a través del caudal de salida. Después de un periodo de fase de latencia, las células inician su actividad de forma perceptible, puesto que la conversión, inicialmente nula o muy pequeña, se incrementa. Justo el instante a partir del cual las células abandonan la fase de latencia es el tiempo a partir del cual el modelo intenta reproducir el comportamiento observado experimentalmente. Por tanto, la concentración de células activas de cada uno de los microorganismos en este instante no es conocida. Por esta razón, el valor inicial de las concentraciones de *Nitrosomonas* y *Nitrobacter*, son dos parámetros del modelo que se han seleccionado como parámetros de optimización.
- **Constante de desprendimiento y desactivación celular (K_a , h^{-1}):** esta constante incluye dos términos, como son la desactivación celular (ya sea por limitaciones difusionales, o por muerte celular), y por otra parte, la desaparición de células arrastradas por el caudal de salida. Estos dos términos afectan por tanto, al número total de las células activas. Obsérvese, que las células activas pueden estar formando parte de la biopelícula o en suspensión.

El tratar la disminución de células activas de este modo tan compacto, utilizando un solo parámetro, tiene varias ventajas, entre ellas la simplicidad, pero esta misma simplicidad es la que impide obtener más información del sistema. En efecto, los cálculos de optimización y de simulación serán menos complejos y por tanto más rápidos, pero obviamente, sólo se determinará la cantidad de células activas (bien sean las células integrantes de la biopelícula, o bien las que, en menor proporción, se hallan en suspensión en la fase líquida), con este planteamiento no es posible determinar por separado qué porción de células se desprenden de la biopelícula, o cuántas células no activas integran la misma.

Las porciones de biopelícula que se separan de ésta, y en definitiva la variación de su grosor con el tiempo es un proceso complejo que depende de varios factores: las propiedades físicas de la biopelícula, como son la densidad, la rugosidad de la superficie la elasticidad o su edad, y condiciones a las que está sometida, fundamentalmente las fuerzas de cizalla provocadas por las corrientes de líquido y gas, que la erosionan de forma importante (Wik y Breitholtz, 1996; Picioreanu *et al.*, 2001).

El desprendimiento de fracciones de biopelícula es un factor determinante para la estructura de la misma, porque es el principal proceso que contrarresta el crecimiento de ésta (Picioreanu *et al.*, 2001).

Por otra parte, la concentración celular activa presente en el lecho tiene un máximo. La biopelícula puede crecer sólo hasta alcanzar un volumen determinado, además tanto el líquido como el gas siguen fluyendo a través del lecho. El modelo describe el crecimiento de las células activas, y las concentraciones de amonio, nitrito y nitrato por debajo de éste máximo.

Intentar describir de forma cuantitativa la dinámica de la biopelícula y determinar con fiabilidad el valor de los parámetros cinéticos de los distintos procesos que tienen lugar está fuera del alcance de este trabajo, en el que además se dispone, como se ha indicado, de muy pocas medidas de la concentración de células a lo largo de la operación del reactor, por su propia configuración.

El número de ecuaciones depende, por tanto, del número de sustratos y productos, y del número de tanques en los que se divide el lecho (**tabla 4.401**). Los sustratos tenidos en cuenta son, obviamente: amonio para *Nitrosomonas*, nitrito para *Nitrobacter*, y los productos: nitrito para *Nitrosomonas*, y nitrato para *Nitrobacter*. El término genérico r_x^S , presentado en las ecuaciones anteriores, representa el consumo o producción de sustrato o producto (S) por *Nitrosomonas* y/o por *Nitrobacter*, las diferentes expresiones se presentan en la **tabla 4.402**, en la que además se detalla la expresión de la velocidad de crecimiento de los microorganismos (\hat{i}^k). Los parámetros cinéticos y estequiométricos tomados de Hunik *et al.* (1994), se detallan en la **tabla 4.403**. El término de inhibición de *Nitrosomonas* (K_I^{Nts}) se han tomado como la unidad, ya que durante los experimentos considerados no se han alcanzado concentraciones de amoniaco ni ácido nitroso suficientes como para que exista inhibición (según Anthonisen *et al.*, 1976). Para *Nitrobacter*, como ya se ha discutido anteriormente (apartados 4.2.2.3. y 4.3.2.3.), la única posible inhibición es por amoniaco libre según Anthonisen *et al.* (1976).

Todos los cálculos se han realizado utilizando Matlab (v. 4.2b, The MathWorks, Inc. 1994). Después de comparar el resultado de la integración mediante dos métodos diferentes: método de Runge-Kutta-Fehlberg (4°-5° orden) de paso variable (*ode45*), y método modificado de Rosenbrock de segundo orden para funciones de difícil integración (denominados problemas *stiff*, *ode23s*, de la versión v. 5.1, The MathWorks, Inc. 1997), se comprobó que se obtenían resultados muy similares, por lo que se optó por utilizar el método Runge-Kutta-Fehlberg (4°-5° orden) de paso variable, para no incrementar innecesariamente el tiempo de cálculo.

Tabla 4.401.- Número de ecuaciones diferenciales ordinarias que componen el modelo propuesto. N es el número de partes en las que se divide el lecho.

Compuesto/especie	Nº de ecuaciones diferenciales ordinarias de valor inicial
Amonio	N+2
Nitrito	N+2
Nitrato	N+2
<i>Nitrosomonas</i>	N
<i>Nitrobacter</i>	N
TOTAL	5·N+6

Tabla 4.402.- Expresiones detalladas de la velocidad específica de crecimiento y del término de consumo o producción de sustrato o producto (Hunik et al., 1994). Nts: Nitrosomonas, Ntb: Nitrobacter.

Término	Expresión	Unidades
μ^{Nts}	$\mu_{max}^{Nts} \cdot \frac{S_j^{NH_4^+}}{(K_{NH_4^+}^{Nts} + S_j^{NH_4^+}) \cdot K_I^{Nts}}$	h^{-1}
μ^{Ntb}	$\mu_{max}^{Ntb} \cdot \frac{S_j^{NO_2^-}}{(K_{NO_2^-}^{Ntb} + S_j^{NO_2^-}) \cdot K_I^{Ntb}}$	h^{-1}
$r_X^{NH_4^+}$	$-\frac{\mu^{Nts} \cdot X_j^{Nts}}{Y_{X/S}^{NH_4^+}} - m^{Nts} \cdot \frac{\mu^{Nts}}{\mu_{max}^{Nts}} \cdot X_j^{Nts}$	$\frac{g\ N - NH_4^+}{L \cdot h}$
$r_X^{NO_2^-}$	$-\frac{\mu^{Ntb} \cdot X_j^{Ntb}}{Y_{X/S}^{NO_2^-}} - m^{Ntb} \cdot \frac{\mu^{Ntb}}{\mu_{max}^{Ntb}} \cdot X_j^{Ntb} + \frac{\mu^{Nts} \cdot X_j^{Nts}}{Y_{X/S}^{NH_4^+}} + m^{Nts} \cdot \frac{\mu^{Nts}}{\mu_{max}^{Nts}} \cdot X_j^{Nts}$	$\frac{g\ N - NO_2^-}{L \cdot h}$
$r_X^{NO_3^-}$	$+\frac{\mu^{Ntb} \cdot X_j^{Ntb}}{Y_{X/S}^{NO_2^-}} + m^{Ntb} \cdot \frac{\mu^{Ntb}}{\mu_{max}^{Ntb}} \cdot X_j^{Ntb}$	$\frac{g\ N - NO_3^-}{L \cdot h}$

Tabla 4.403.- Parámetros cinéticos y estequiométricos (Hunik et al., 1994). Nts: Nitrosomonas, Ntb: Nitrobacter

Parámetro	Valor	Unidades
K_S^{Nts}, K_S^{Ntb}	0.0175, 0.00504	g N/L
$\mu_{max}^{Nts}, \mu_{max}^{Ntb}$	0.057, 0.036	h^{-1}
m^{Nts}, m^{Ntb}	0.0474, 0.111	$\frac{gN}{g\ células \cdot h}$
$Y_{X/S}^{Nts}, Y_{X/S}^{Ntb}$	0.119, 0.0414	g células/g N

4.4.3.- Aplicación del modelo a los reactores a escala laboratorio: fase de optimización, ajuste del valor de los parámetros

Para optimizar los parámetros del modelo se han utilizado los experimentos realizados con los reactores a escala laboratorio. El ajuste de los parámetros seleccionados (K_d y las concentraciones iniciales de *Nitrosomonas* y *Nitrobacter*) se realizó para dos casos diferenciados: considerando el lecho como un solo tanque ($N=1$), y considerando el lecho integrado por 5 tanques ($N=5$).

A partir del modelo planteado es posible determinar el valor de los parámetros que minimice la suma del cuadrado de los errores entre la evolución teórica de la concentración de amonio, nitrito y nitrato y los puntos experimentales obtenidos en los experimentos (véase **ecuación 4.405**). Los métodos de optimización utilizados han sido los descritos anteriormente para la optimización del modelo de flujo y el cálculo del coeficiente K_L a (optimización multiparamétrica con restricciones, apartados 4.2.1.3., 4.2.1.5. y 4.3.1.3.).

$$f_{\text{objetivo}} = \sum_{i=1}^n \left(S_C^{\text{NH}_4^+, \text{teórica}} - S_{\text{salida}}^{\text{NH}_4^+, \text{experimental}} \right)^2 + \sum_{i=1}^n \left(S_C^{\text{NO}_2^-, \text{teórica}} - S_{\text{salida}}^{\text{NO}_2^-, \text{experimental}} \right)^2 + \sum_{i=1}^n \left(S_C^{\text{NO}_3^-, \text{teórica}} - S_{\text{salida}}^{\text{NO}_3^-, \text{experimental}} \right)^2 \quad (4.405.)$$

Mediante esta función objetivo se ha conseguido un compromiso adecuado entre el ajuste del modelo en los estados transitorios y el ajuste en los estados estacionarios, como se observará en los siguientes apartados.

4.4.3.1.- Número de tanques que integran el lecho (N) = 1

El experimento de puesta en marcha de una de las columnas a escala laboratorio presentado en el apartado 4.2.2.2. de esta memoria se ha utilizado para realizar la optimización. Dicha optimización se realizó a partir de las variables de operación fijadas experimentalmente (caudales de alimento y recirculación, concentración de amonio del alimento y caudal de aeración), y los parámetros del modelo de flujo se determinaron para estas condiciones mediante las expresiones determinadas en el apartado 4.2.1.4. En cuanto a los parámetros cinéticos y estequiométricos ya han sido definidos en el apartado anterior, a excepción del término de inhibición de *Nitrobacter* por amoníaco libre; debido a que durante el periodo de operación seleccionado no se alcanzan concentraciones de amonio suficientes como para que exista inhibición (según Anthonisen *et al.*, 1976), el término K_I^{Ntb} se ha tomado como unitario. Los resultados se presentan en la **figura 4.402**. y en la **tabla 4.404**.; la bondad del ajuste (norma) es de 0.10.

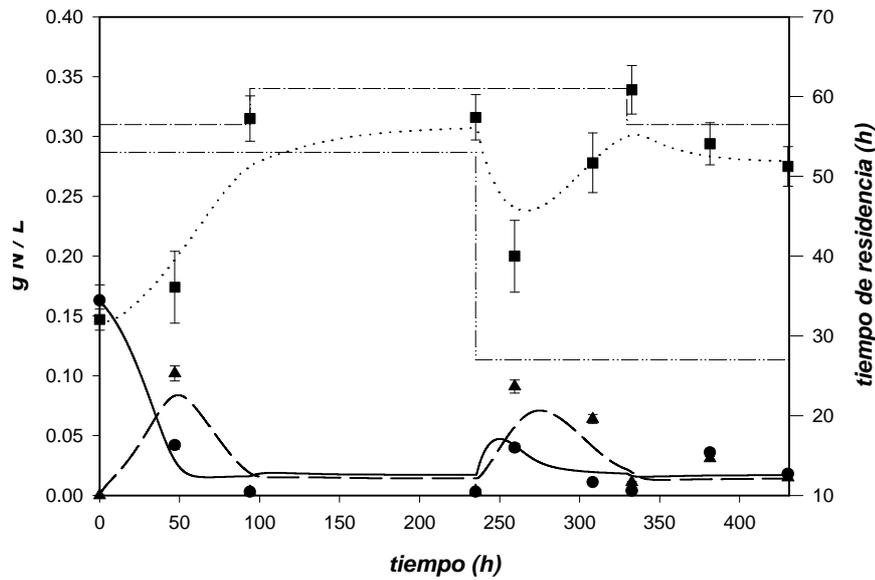


Figura 4.402a.- Resultados de la optimización en un experimento de puesta en marcha de los reactores a escala a laboratorio. Se han ajustado simultáneamente tres parámetros: la concentración inicial de células de cada uno de los microorganismos y la constante K_d . Concentraciones experimentales de nitrógeno en forma de amonio (●), nitrito (▲) y nitrato (■). Resultado del modelo después de la optimización: — amonio, — — nitrito, ... nitrato. La línea — . — representa la concentración en el alimento de nitrógeno amoniacal y la línea — . . — representa el tiempo de residencia (determinado como volumen de líquido en el reactor / caudal de alimento).

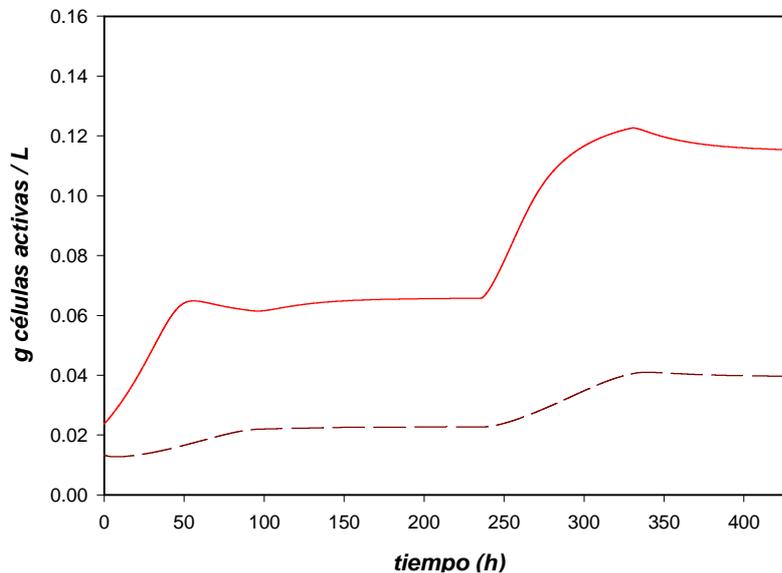


Figura 4.402b.- Concentraciones de células activas estimadas por el modelo. Nitrosomonas: línea continua, Nitrobacter: línea discontinua.

Tabla 4.404.- Valores de los parámetros después de la optimización para $N=1$ (figura 4.402a.).

Concentración inicial de <i>Nitrosomonas</i> (g/L)	Concentración inicial de <i>Nitrobacter</i> (g/L)	Constante de desprendimiento y desactivación, K_d (h^{-1})
0.024	0.015	0.026

Picioreanu *et al.* (2001) defienden que durante las primeras fases de crecimiento de la biopelícula no se produce un desprendimiento apreciable. Por tanto, se ha realizado un segundo ajuste del modelo, en la cual se determinan por separado las concentraciones iniciales de células a tiempo cero (durante el primer estado transitorio, en el cual se considera que la constante K_d es cero) y la constante K_d (que se ajusta en el segundo estado transitorio). Los resultados se muestran en la **figura 4.403**. Entre tiempo cero y 97 horas se ha realizado la primera optimización; los valores finales obtenidos con el modelo a tiempo 97 horas se han utilizado como valores iniciales para el siguiente periodo (los valores de los parámetros obtenidos en las optimizaciones se presentan en la **tabla 4.405**; la bondad del ajuste (norma) es de 0.08).

Aunque el ajuste obtenido al utilizar un valor nulo de K_d durante el periodo inicial resulta más satisfactorio y desde el punto de vista conceptual bien justificado, la dificultad estriba en conocer el momento a partir del cual el desprendimiento de biopelícula es un fenómeno importante en la dinámica del reactor.

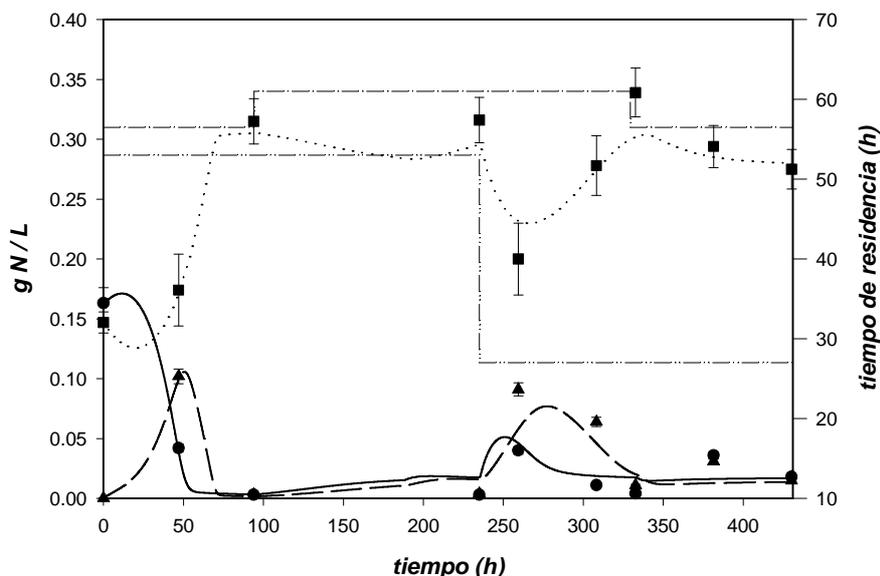


Figura 4.403a.- Resultados de la optimización en un experimento de puesta en marcha de los reactores a escala a laboratorio. Se han ajustado simultáneamente dos parámetros: la concentración inicial de células de cada uno de los microorganismos durante el primer estado transitorio y el ajuste de la constante K_d se ha realizado durante el segundo transitorio mediante una optimización univariable. Concentraciones experimentales de nitrógeno en forma de amonio (●), nitrito (▲) y nitrato (■). Resultado del modelo después de la optimización: — amonio, — nitrito, ... nitrato. La línea — . — representa la concentración en el alimento de nitrógeno amoniacal y la línea — . . — representa el tiempo de residencia.

Después de examinar ambos casos (figuras 4.402. y 4.403.) se puede concluir que mediante el modelo planteado consigue reproducir satisfactoriamente el comportamiento experimental observado tanto en los estados transitorios como en los estados estacionarios. Aunque, por otra parte, si se considera que el lecho está integrado por un único tanque no es posible extraer información de si existen o no gradientes de concentración de células a lo largo del lecho.

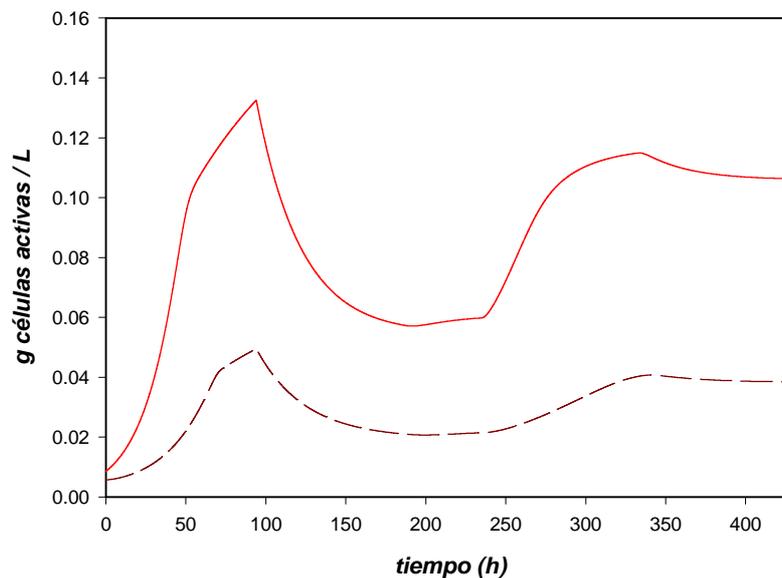


Figura 4.403b.- Concentraciones de células activas estimadas por el modelo. Nitrosomonas: línea continua, Nitrobacter: línea discontinua.

Tabla 4.405.- Valores de los parámetros después de la optimización para $N=1$ (figura 4.403a.).

Concentración inicial de <i>Nitrosomonas</i> (g/L)	Concentración inicial de <i>Nitrobacter</i> (g/L)	Constante de desprendimiento y desactivación, K_d (h^{-1})
0.0087	0.0057	0.026

En la tabla 4.405. se observa que al considerar que durante el primer transitorio no existe ni desprendimiento ni desactivación, los valores de los parámetros después de la optimización son sensiblemente diferentes en el caso de las concentraciones iniciales de cada uno de los dos microorganismos, mientras que en el caso de la constante K_d no se observan diferencias significativas.

4.4.3.2.- Número de tanques que integran el lecho (N) = 5

Modificaciones en el modelo hidrodinámico del lecho

El objetivo que persigue la redefinición del modelo de flujo es tener al mismo tiempo una descripción de la fase líquida equivalente a la ya descrita, pero compatible con una distribución de células no uniforme en el lecho, ya que visualmente la tendencia observada es que la colonización del lecho se inicia en la parte baja y después se extiende progresivamente a partes más altas.

Para conseguir describir dicho el comportamiento en la colonización del lecho es necesario introducir en el modelo de flujo la geometría real del reactor, es decir que realmente la relación altura/diámetro es elevada, y aunque debido a las condiciones fijadas de caudal de aeración y de relación de recirculación el comportamiento de la fase líquida sea cercano al de un tanque perfectamente agitado, dependiendo del proceso objeto de estudio, esa pequeña desviación observada respecto al comportamiento de la mezcla perfecta puede tener un efecto más o menos acusado. Con este fin se ha replanteado el modelo de flujo propuesto para conseguir introducir una determinada componente de flujo en pistón, pero consiguiendo que el resultado final cumpla con los experimentos de distribución del tiempo de residencia. Si se utilizaba un modelo de flujo en pistón con dispersión elevada la complicación del modelo se acentuaba desmesuradamente por la introducción de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales. De modo que una solución de compromiso es utilizar el modelo de tanques en serie para intentar simular cierto comportamiento de flujo en pistón mientras que se mantiene la estructura de ecuaciones diferenciales ordinarias de valor inicial. Se ha replanteado el modelo hidrodinámico compartimentando el lecho en cinco tanques de igual volumen, que se consideran perfectamente agitados, por la influencia de la aeración y de la recirculación. Además, se han optimizado de nuevo los valores de los parámetros coeficiente de retromezcla y volumen muerto en los experimentos de distribución del tiempo de residencia (véase apartado 4.2.1.3.). El ajuste de las curvas obtenidas con el modelo hidrodinámico es prácticamente idéntico al obtenido en el caso de considerar que el lecho está integrado por un solo tanque (**figura 4.404.**). Es decir, el caudal de retromezcla aumenta a medida que se incrementa el número de tanques que integran el lecho, como se observa en la **tabla 4.406.**, y de esta forma se consigue un comportamiento muy cercano al de un tanque perfectamente agitado.

Tabla 4.406a.- Coeficientes del modelo de flujo al variar el número de tanques que integran el lecho (f: coeficiente de retromezcla, V_m : volumen muerto de la sección superior). Sin recirculación, caudal de aeración 40 mL/min (experimento 1).

N	f	V_m (L)
1	$7.52 \cdot 10^{-1}$	$9.31 \cdot 10^{-2}$
2	1.76	$8.41 \cdot 10^{-2}$
3	2.62	$8.20 \cdot 10^{-2}$
4	3.45	$8.15 \cdot 10^{-2}$
5	4.26	$8.14 \cdot 10^{-2}$
6	5.06	$8.14 \cdot 10^{-2}$
7	5.86	$8.15 \cdot 10^{-2}$
8	6.65	$8.16 \cdot 10^{-2}$
9	7.44	$8.17 \cdot 10^{-2}$
10	8.23	$8.18 \cdot 10^{-2}$

Tabla 4.406b.- Coeficientes del modelo de flujo para N=5 (f: coeficiente de retromezcla, V_m : volumen muerto de la sección superior), en los diferentes experimentos de distribución del tiempo de residencia (DTR).

Nº de experimento de DTR	Caudal de aeración (mL/min)	Caudal de recirculación (mL/min)	f	V_m (L)
1	40	0	4.26	$8.14 \cdot 10^{-2}$
2	40	4.5	1.12	$4.68 \cdot 10^{-2}$
3	500	4.5	9.23	$8.14 \cdot 10^{-2}$

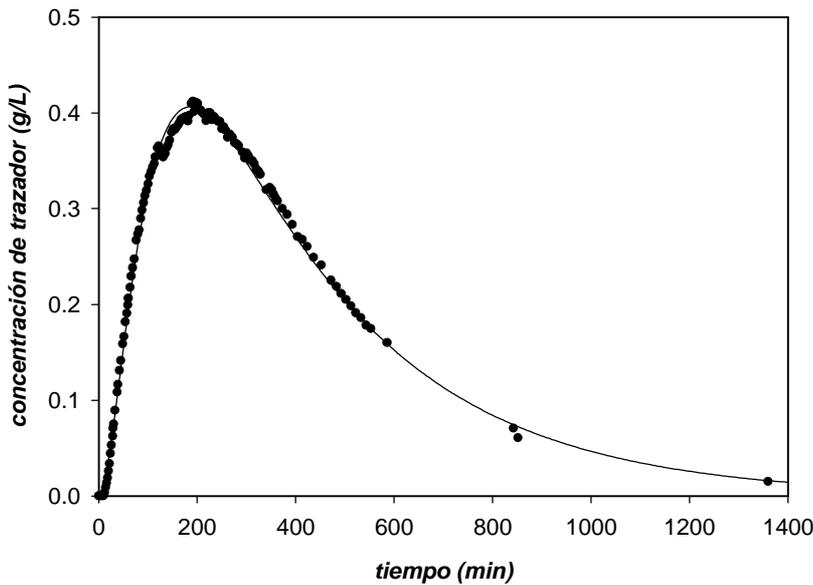


Figura 4.404a.- Experimento 1 de distribución del tiempo de residencia. Sin recirculación y con un caudal de aeración de 40 mL/min. La línea continua es el resultado del modelo con N = 5 después de la optimización multiparamétrica.

Una vez se ha redefinido el comportamiento hidrodinámico del reactor para N=5 y se han ajustado de nuevo los parámetros del modelo hidrodinámico, éstos se relacionan con las variables de operación, para que el modelo de flujo pueda ser utilizado en cualquier situación de caudal de alimento, caudal de recirculación y caudal de aeración.

El caudal de retromezcla en función de las velocidades superficiales del líquido (u_L) y el gas (u_G) para N = 5, se detalla en la siguiente ecuación (coeficiente de correlación 0.63):

$$\text{Caudal de retromezcla (mL/min)} = f \cdot (q + q_r) = 2.948 \cdot 10^{0.01096 \frac{u_G}{u_L}} \quad (4.405.)$$

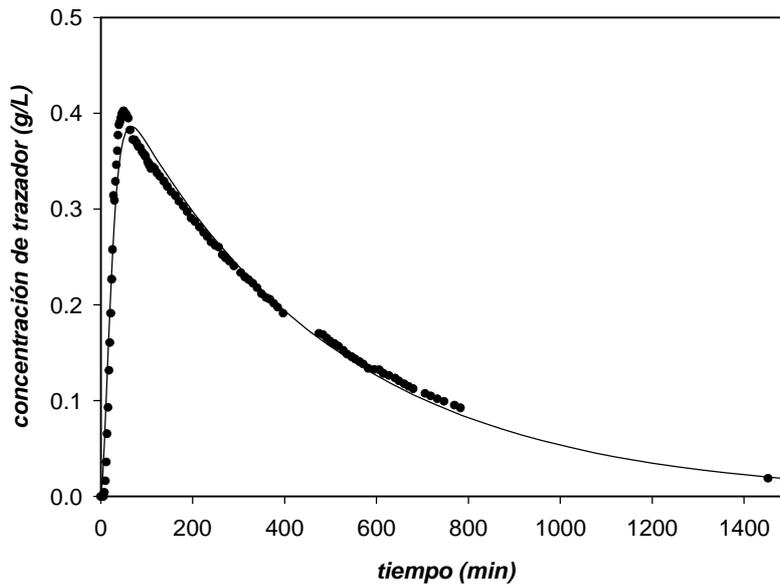


Figura 4.404b.- Experimento 2 de distribución del tiempo de residencia. Caudal de recirculación 4.5 mL/min y caudal de aeración de 40 mL/min. La línea continua es el resultado del modelo con $N = 5$ después de la optimización multiparamétrica.

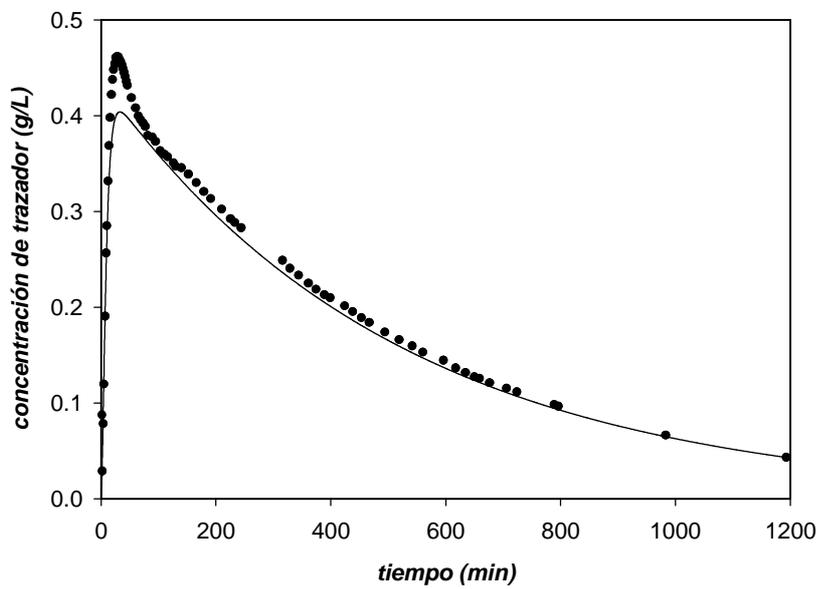


Figura 4.404c.- Experimento 3 de distribución del tiempo de residencia. Caudal de recirculación 4.5 mL/min y caudal de aeración de 500 mL/min. La línea continua es el resultado del modelo con $N = 5$ después de la optimización.