

Modelado e Identificación del Proceso de Sulfato Reducción en el Tratamiento Biológico de Aguas Residuales

Jorge Lenin Ruiz ^{*}, Jaime A. Moreno ^{**}
German Buitrón y Jaime González

Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México
04510 Coyoacán México DF.

Resumen *En algunos efluentes de origen industrial y doméstico están presentes contaminantes tales como el sulfato y compuestos azufrados, que tienen efectos nocivos para el medio ambiente. Por esto que se hace necesario implementar un tratamiento adecuado para remover dichos contaminantes. Un método adecuado para este propósito es la remoción biológica de sulfatos, cuya primera etapa es la sulfato reducción, en la que el sulfato se reduce a sulfuro por acción de las bacterias sulfato reductoras y el lactato. En este trabajo se analiza el modelado de dicho proceso y se desarrolla una metodología para la identificación de los coeficientes de producción y las tasas de crecimiento. Posteriormente se valida dicho modelo, comparando resultados de simulación con datos de cinéticas experimentales.*

1. Introducción

La remoción biológica de sulfatos es un tratamiento económicamente atractivo con respecto a los tratamientos físico-químicos costosos. Una metodología para la remoción de sulfatos se basa en dos etapas. En la primera etapa (desasimilatoria) el sulfuro es producido por la reducción de compuestos azufrados en condiciones anaerobias generalmente por bacterias sulfato reductoras. Posteriormente el sulfuro producido en la primera etapa es biológicamente oxidado por bacterias sulfuro oxidantes y convertido en azufre elemental[6].

El proceso siempre lleva aunado un grado de incertidumbre y los parámetros del modelo del proceso suelen no ser constantes para periodos grandes de tiempo, debido a variaciones metabólicas y variaciones fisiológicas[7]. Es por ello que aunado al desarrollo de un modelo que describa cualitativamente el proceso de sulfato reducción con la finalidad de emplearlo posteriormente para controlar la remoción biológica de sulfatos es necesaria una metodología para la identificación de parámetros de las tasas de crecimiento y los coeficientes de producción del modelo del proceso de sulfato reducción.

^{*} JruiM@iingen.unam.mx

^{**} JMorenoP@pumas.iingen.unam.mx.

Existen modelos matemáticos para la sulfato reducción[5], que emplean valores de sus parámetros tomados de la literatura o de experimentos previamente realizados. La determinación de los parámetros de las tasas de crecimiento y coeficientes de producción generalmente se realiza por medio de experimentos en los que se usan reactores a escala[10]. El procedimiento usual consiste en hacer funcionar los reactores dentro de un intervalo de concentraciones de sustrato del efluente, utilizando datos en condiciones estacionarias para obtener los parámetros.

Se emplea un quimiostato para obtener los coeficientes de producción y las tasas de crecimiento, que pueden determinarse por mediciones en el efluente. Sin embargo, esto se emplea para determinaciones en cultivos puros[9]. Buisman [2] estudio la influencia del coeficiente de crecimiento a distintos valores de sustrato inicial en el proceso de manera experimental, sin embargo no considera el efecto de los parámetros de las tasas de crecimiento.

Los parámetros de las constantes de afinidad pueden obtenerse de manera gráfica por medio de la pendiente de la recta (coeficiente de producción) que pasa por los puntos correspondientes a los datos experimentales (sustrato medido) cuya ordenada al origen es igual a la constante de afinidad [10], sin embargo este método tiene un alto grado de incertidumbre, el cual puede reducirse mediante un método analítico para la obtención de las tasas de crecimiento. Por lo anterior y debido a que no se ha propuesto un método analítico para la determinación de los coeficientes de las tasas de reacción, el objetivo del presente trabajo es generar una metodología para la identificación de parámetros de las tasas de crecimiento del proceso de sulfato reducción que aunado a un modelo matemático describa el proceso con la finalidad de emplearlo con propósitos de control.

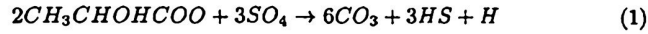
2. Modelado Matemático de la Sulfato Reducción

La sulfato reducción se llevó a cabo de manera experimental en un reactor discontinuo secuencial piloto de laboratorio con un volumen de trabajo de 2 L. La alimentación y purga del agua tratada se llevó a cabo a través de bombas peristálticas. El mezclado se realizó mediante un agitador controlado a través de una computadora. La temperatura se controló mediante la recirculación del agua a través de la doble pared del reactor.

Se parte de la suposición de que el contenido dentro del reactor se encuentra completamente mezclado tanto en la fase líquida como en la fase gaseosa. El sulfuro se produce por la reacción de lactato con el sulfato en presencia de bacterias sulfato reductoras, el volumen del reactor es constante, el proceso es del tipo anaerobio (se produce en ausencia de oxígeno).

El consorcio de lodos activados se analiza como una biomasa homogénea, con una única tasa de crecimiento y mortalidad dependiente de las concentraciones de lactato y sulfato. Se considera que la concentración de sustratos en el influente es constante y conocida, todos los parámetros se suponen positivos.

Bajo las consideraciones y simplificaciones anteriores se genera un modelo que describe la dinámica del proceso de sulfato reducción partiendo de la siguiente ecuación bioquímica:



El lactato ($CH_3CHOHCOO$) reacciona bioquímicamente con el sulfato (SO_4) para producir sulfuro (HS), por lo que es necesario plantear un sistema que represente la dinámica del sulfato (SO_4), biomasa (X), sulfuro (HS) y lactato ($CH_3CHOHCOO$). La ecuación para el sulfato (SO_4) es:

$$\frac{dS_{so_4}}{dt} = -\mu \frac{X}{Y_1} \quad (2)$$

El término negativo de $\mu \frac{X}{Y_1}$ indica que existe consumo de sulfato (SO_4). Debido a que se modela un reactor discontinuo (batch), no existe entrada ni salida de caudal del reactor en donde se lleva a cabo la reacción, por lo que la tasa de dilución es cero. El balance de materia para el sulfuro es:

$$\frac{dS_{HS}}{dt} = \mu \frac{X}{Y_2} \quad (3)$$

El signo positivo del término $\mu \frac{X}{Y_2}$ indica que existe producción de sulfuro (HS). La ecuación para la biomasa debido a que no se adiciona en el influente es:

$$\frac{dX}{dt} = X\mu \quad (4)$$

El balance de materia para el lactato es:

$$\frac{dS_L}{dt} = -\mu \frac{X}{Y_3} \quad (5)$$

La tasa de crecimiento para el modelo de sulfato reducción es:

$$\mu = \frac{\mu_{max} S_L}{K_L + S_{so_4}} \frac{S_{so_4}}{K_{so_4} + S_{so_4}} \quad (6)$$

3. Identificación de Parámetros

El proceso de identificación para la sulfato reducción se basa en encontrar el valor de los parámetros de la tasa de crecimiento y los coeficientes de producción máximos presentes en el modelo de la sulfato reducción (ecuaciones 2-6). Se considera que es posible medir el sulfuro, el pH, la cantidad de sulfato y lactato, así como la biomasa al inicio y al final de cada ciclo.

Parámetro	Descripción	Unidades
Y	Coficiente de producción máxima	mol S/mol Xh
μ_{max}	Tasa de crecimiento máxima	h^{-1}
K_{so_4}	Coficiente de afinidad del sulfato	mol/L
K_L	Coficiente de afinidad del lactato	mol/L
S_{so_4}	Concentración de sulfato	mol/L
S_L	Concentración de lactato	mol/L
S_{HS}	Concentración de sulfuro	mol/L
X	Concentración de Biomasa	mol/L

Cuadro 1. Unidades de los parametros del modelo de la sulfato reducción

3.1. Coeficientes de producción

Del modelo de la sulfato reducción (2-6) es posible obtener el coeficiente de producción máximo del sulfuro. La variación del sulfuro y de la biomasa involucra la tasa de crecimiento en sus ecuaciones (3 y 4), por lo que es posible despejarla de ambas ecuaciones y posteriormente formular una igualdad con el objetivo de no involucrar la tasa de crecimiento. De la ecuación (3) se despeja el valor de la biomasa multiplicada por su tasa de crecimiento que al igualarla con la ecuación (4) y al integrarla se obtiene:

$$\int_{t_0}^t Y_3 \frac{S_{HS}}{dt} = \int_{t_0}^t \frac{dX}{dt} \quad (7)$$

Resolviendo la integral se obtiene:

$$Y_3[S_{HS}(t) - S_{HS}(t_0)]dt = X(t) - X(t_0) \quad (8)$$

Se puede observar que con la ecuación (8) se puede determinar el valor del coeficiente de producción del sulfuro (Y_3) sin tener que emplear el valor de la tasa de crecimiento. De la ecuación (8) es posible obtener el valor de (Y_3) debido a que el valor del sulfuro puede cuantificarse de manera experimental al igual que el valor de la biomasa al inicio y final de cada ciclo.

$$Y_3 = \frac{X(t) - X(t_0)}{S_{HS}(t) - S_{HS}(t_0)} \quad (9)$$

De manera análoga es posible encontrar los valores de los coeficientes Y_1 (lactato) y Y_2 (sulfato) empleando sus respectivas ecuaciones (5 y 2) relacionadas con el lactato y sulfato.

3.2. Parámetros de la Tasa de Crecimiento

Para poder identificar los parámetros de la tasa de crecimiento se plantearon experimentos para desacoplar los efectos de los reactivos en el sistema aprovechando su estructura matemática. Dichos experimentos se fundamentan en que la tasa

de crecimiento (μ) dada por la ecuación (6) tiene una estructura matemática que permite simplificar la expresión al realizar una serie de consideraciones sobre los elementos relacionados en esta ecuación.

Para un valor elevado de la concentración de sulfato (S_{so4}) con respecto a su constante de afinidad (K_{so4}), la expresión que lo involucra junto con su constante de afinidad (K_{so4}) tiende a un valor unitario debido a que dicha constante de afinidad no provoca un efecto considerable ante altas concentraciones de sulfato, para el lactato sucede algo similar debido a que tiene la misma estructura.

Considerando lo anterior se proponen experimentos con los cuales es posible obtener los parámetros (K_{so4}), K_L , y (μ_{max}) adecuadamente. Se proponen dos experimentos con los cuales se identifican los coeficientes de afinidad para el lactato y sulfato, considerando como reactivo limitante al sustrato de la constante de afinidad bajo estudio.

En un experimento se suministro un valor elevado de lactato con respecto a su constante de afinidad K_L provocando con esto que la expresión de lactato tienda a un valor unitario simplificando la expresión de la tasa de crecimiento (ecuación 6). Debido a lo anterior la tasa de crecimiento para identificar la constante de afinidad de sulfato se expresa por la siguiente ecuación:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S_{o4}}{K_{so4} + S_{so4}} \quad (10)$$

Para encontrar los parámetros de la tasa de crecimiento máxima (μ_{max}) y la constante de afinidad del sulfato se resuelve la ecuación diferencial que involucra al sulfato de la siguiente manera:

$$\frac{dS_{so4}}{dt} = -\mu \frac{X}{Y_1} \frac{S_{o4}}{K_{so4} + S_{so4}} \quad (11)$$

En esta ecuación asumiendo que la biomasa (X) es constante, es posible resolverla integrando ambos lados de la ecuación:

$$-\mu_{max} \frac{X}{Y_1} \int_{t_0}^t dt = \int_{S_{so4}(t_0)}^{S_{so4}(t)} \left(\frac{K_{so4} + S_{so4}}{S_{o4}} \right) dS_{so4} \quad (12)$$

Es posible simplificar esta expresión aprovechando las propiedades de la derivada para generar la siguiente ecuación, resolviendo las integrales reordenando y aplicando propiedades de los logaritmos se genera la siguiente expresión:

$$-\mu_{max} \frac{X}{Y_1} t = K_{so4} \ln \left[\frac{S_{so4}(t)}{S_{so4}(t_0)} \right] + S_{so4}(t) - S_{so4}(t_0) \quad (13)$$

En esta ecuación se puede observar que es posible obtener el valor de la constante de afinidad para el sulfato (S_{o4}), debido a que se conocen los valores iniciales y finales de sulfato, el valor final de la biomasa, y el coeficiente de producción (calculado anteriormente).

Para distintos instantes de tiempo es posible formular un sistema de ecuaciones y ponerlo en la forma $Y(t) = \psi^T(t)\theta$, el cual puede resolverse de manera

numérica empleando el algoritmo de identificación de mínimos cuadrados lineales del cual se obtiene el valor de los parámetros con un error porcentual mínimo.

El segundo experimento consiste en dar las condiciones necesarias para que el lactato sea el reactivo limitante, haciendo que la expresión del sulfato tienda a un valor unitario, el proceso de identificación es análogo al de el sulfato.

En resumen el método de identificación de los parámetros de la tasa de crecimiento consiste de dos experimentos en los cuales se dan las condiciones para que uno de los reactivos sea el reactivo limitante y sea posible identificar su constante de afinidad asociada, así como su tasa de crecimiento máxima al considerar solo los efectos de un solo reactivo involucrado.

4. Etapa Experimental

La validación del modelo se realizó por medio de la comparación de resultados de simulación contra experimentos que reproducen las cinéticas del proceso de sulfato reducción ([4],[8]), dichos experimentos se realizaron en el Laboratorio de Bioprocesos Ambientales del Instituto de Ingeniería UNAM. Para la remoción de sulfatos del agua residual se utilizaron lodos anaerobios capaces de reducir el sulfato a sulfuro aclimatados con medios utilizados en estudios previos [3], modificados en la cantidad de nitrógeno total y fósforo total para que realicen la sulfato reducción.

Dichos lodos son granulares y provienen de un reactor UASB de una planta de tratamiento de aguas residuales de una industria cervecera. La estrategia de aclimatación de la biomasa es mediante el suministro de cantidades iguales en concentración de sulfato al reactor durante varios ciclos de operación. Una vez que el sulfato suministrado sea consumido, se le adiciona nuevamente la misma concentración, hasta obtener tiempos de degradación muy similares.

La variación del tiempo de degradación entre los ciclos es la variable a considerar para determinar que la biomasa está aclimatada al sulfato. Es decir, se considera aclimatada la biomasa cuando el tiempo de degradación de los ciclos ya no varíe significativamente.

El control del factor pH se mantuvo por medio de la adición de una solución buffer. Se determinó la concentración de sulfatos, sulfito, sulfuro, materia orgánica y de ácidos grasos volátiles (AGV). Se determinaron los sólidos suspendidos y el carbono orgánico de acuerdo con los métodos estándar [1]. El sulfuro se determinó a partir del método HACH. Los sólidos suspendidos volátiles, sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos fijos en el lodo se determinaron por el método gravimétrico descrito en los métodos Estándar [1]. Una vez aclimatado el lodo y cuantificados el sulfuro, el sulfato y la biomasa es posible realizar los experimentos para la identificación de parámetros. Los resultados obtenidos al realizar el proceso de sulfato reducción se muestran en las siguientes tablas y graficas:

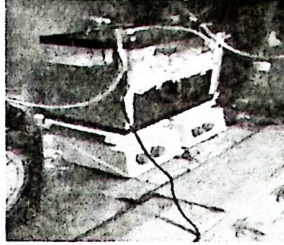


Figura 1. Reactor piloto para la aclimatación sulfato reductora.

Tiempo(H)	Lactato(mg/L)	pH(H ⁺)	Sulfato(mg/L)
0	2927	6.93	500
0,32	2877	7,06	464.4
1,40	2820	7.34	263
2,15	2784	7.47	236.8
2,65	2812	7.54	212.2
3,15	2851	7.62	202.2
4,65	2799	7.77	189.60
5,65	2802	7.82	159.2

Cuadro 2. Primer Cinética 09/05/07 DQO/SO42=6(954)

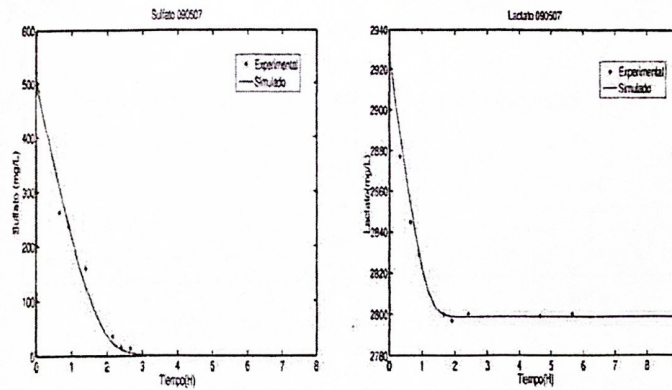


Figura.2.Graficas de la cinética del 9 de mayo del 2007.

Como se puede observar en la figura anterior, la cantidad de sulfuro se ha consumido en su totalidad a las tres horas. El lactato no se consume en su totalidad debido a que se encuentra en mayor cantidad que el sulfato y al consumirse todo

el sulfato el lactato en exceso no se consume ya que es necesaria una cantidad de sulfato para que exista un consumo de lactato.

Tiempo(H)	Lactato(mg/L)	pH(H ⁺)	Sulfato(mg/L)
0	10599	6.97	1500
1	9448	7.49	1013
2	9079	7.81	270.8
3	7392	8.01	78.4
4	6921	8.18	39
5	6868	8.28	27
6	6336	8.25	7.8

Cuadro 3. Segunda Cinética 19/05/07 DQO/SO42==8

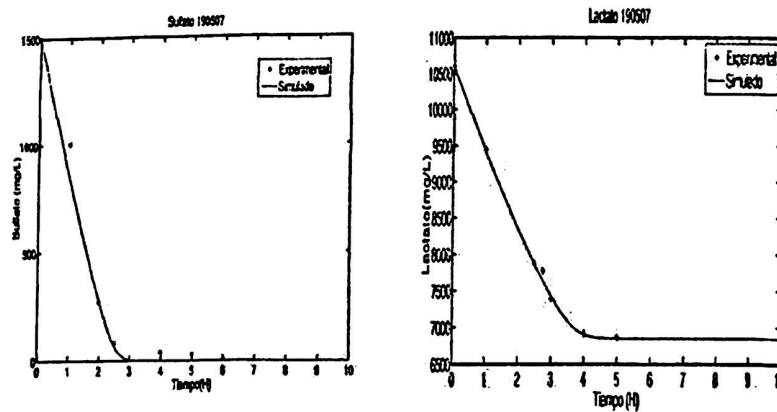


Figura.3.Graficas de la cinética del 19 de mayo del 2007.

Tiempo(H)	Lactato(mg/L)	pH(H ⁺)	Sulfato(mg/L)
0	15800	7.09	2000
,5	15790	7.08	1498
1	15760	7.19	1446
2	15510	7.35	1295
3	15380	7.44	1202
4	15360	7.5	691
5	15320	7.58	458
6	15260	7.63	148

Cuadro 4. Tercer cinética 06/09/07 DQO/SO42=8

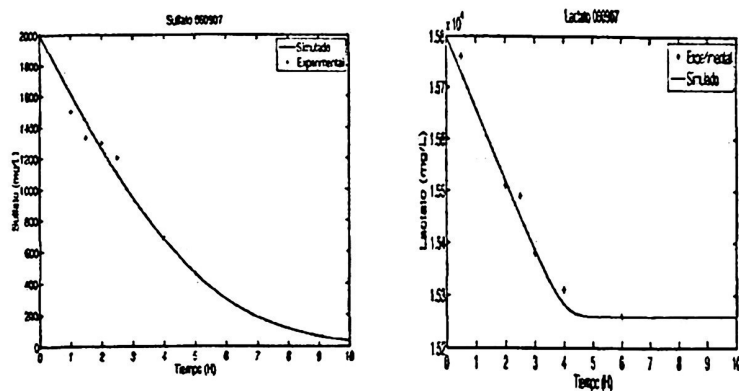


Figura.4.Graficas de la cinética del 6 de septiembre del 2007.

grafica	Cinética	DQO	Sulfato	K_{SO4}	μ_{max}	K_L
L/SO4	Fecha	mg/L	mg/L	mgS/L	mgS/mgSSV	mg/L
Lac	09/05/07	2926.8	500	92	0.24	14.6
Sul	09/05/07	2926.8	500	253	0.24	14.6
Lac	19/05/07	10599.3	1500	102	0.2976	14.6
Sul	19/05/07	10599.3	1500	102	.2976	14.6
Lac	06/09/07	15800	2000	102	0.2976	3900
Sul	06/09/07	15800	2000	1002	0.224	3900

Cuadro 5. Valores de los parámetros de las cinéticas

5. Conclusiones

En conclusión se puede observar que el modelo propuesto para describir la etapa sulfato reductora reproduce las diferentes cinéticas obtenidas de manera experimental que se generan al introducir diferentes relaciones iniciales de sulfato y lactato. Cabe destacar que al consumirse el sulfato en su totalidad el lactato introducido en exceso no continua consumiéndose, ya que es necesaria una cantidad de sulfato para que se consuma el lactato tal como se refleja en las graficas ilustradas anteriormente. Los parámetros obtenidos varían dependiendo la relación sulfato/lactato introducida en cada caso pero el comportamiento cualitativo del sistema predomina en cada uno de los experimentos.

6. Agradecimientos

Los autores agradecen a DGAPA UNAM, al CONACYT y al personal de Laboratorio de Bioprocesos Ambientales del Instituto de Ingeniería por su apoyo en la realización de este trabajo. Este proyecto ha sido financiado por los proyectos PAPIIT IN-112207 y CONACYT 51244.

Referencias

1. APHA., AWA., WPCF.: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington, U.S.A. (1995)
2. Buisman, C., Ijspeert, P., Hof, A., Janssen, A.J.H., Lettinga, G.: Kinetic Parameters of a Mixed Culture Oxidizing Sulfide and Sulfur Oxygen. *Biotechnology and Bioengineering*. 38, 813-820. (1991).
3. Celis, M.: Bioeliminación de Óxidos de Azufre de Efluentes. Tesis de Doctorado en Biotecnología, UAM-Iztapalapa (2004)
4. González-Martínez, J., Moreno, G., Moreno J.A., Buitrón G.: Enrichment of Sulfate Reducing Bacteria in a Sequencing Batch Reactor with the Manipulation of the COT/SO₄-2 Ratio and High Sulfide Concentrations. In: 11th World Congress Anaerobic Digestion Bio-energy for our future, pp. 81-87. Brisbane Australia (2007)
5. Kalyuzhnyi, P., Lettinga, G.: Mathematical Modeling as a Tool to Study Population Dynamics Between Sulfate Reducing and Methanogenic Bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*. 9, 187-199 (1998)
6. Lens, P., Kuenen, J.: The Biological Sulfur Cycle: Novel Opportunities For Environmental Biotechnology. *Water Science and Technology*. 44, 57-66 (2001)
7. Lens, P., Hulshoff, L., Lettinga, G., Stams, A.: Anaerobic Treatment of Sulfate Rich Wastewaters. *Biodegradation*. 9, 213-224 (1998)
8. Martínez, G., González J., Moreno, G., Buitrón, G.: Tratamiento de Aguas Contaminadas con Sulfato Mediante Bacterias Sulfato Reductoras y Sulfuro Oxidantes. In: Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería, pp. 28-36. Sociedad Mexicana de Biotecnología y Bioingeniería A.C., Morelia, Michoacán (2007).
9. Metcalf, Eddy.: *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. Mc.Graw-Hill, USA, (2003)
10. Reis, M., Almeida, J., Lemos, P., Carrondo, M.: Effect of Hydrogen Sulfide on Growth of Sulfate Reducing Bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*. 40, 593-600 (1986)