

CAPÍTULO 5 MODELO BIOQUÍMICO PROPUESTO

Uno de los objetivos principales de esta tesina consiste en utilizar un programa de cálculo numérico para poder simular el comportamiento de un río en el caso de producirse un vertido de agua residual. Se establece un modelo de flujo superficial, con dimensiones geométricas definidas, y que no varían espacial ni temporalmente, pero en el que se registran los cambios de composición química y biológica, debido a los procesos metabólicos que establecen los microorganismos presentes en el río.

El modelo bioquímico que se ha creado para ser utilizado por el código RCB (Retraso Code Bright) ha sido diseñado a partir de los conocimientos aportados por los estudios realizados por Reichert et al. (2001), dedicados a estudios de contaminación en medios hídricos superficiales.

El modelo ha sido implementado a partir de la nomenclatura utilizada en el artículo de RWQM realizado por Reichert et al. (2001), del cual se obtuvieron las especies que intervienen en el modelo, los parámetros estequiométricos que definen las reacciones bioquímicas cinéticas, la estequiometría de las reacciones y las constantes cinéticas.

5.1 DEFINICIÓN DE ESPECIES

Para obtener la definición de las especies es preciso saber el número de átomos de cada elemento que conforman cada sustancia orgánica o especie orgánica. Los principales parámetros son las fracciones másicas de los compuestos orgánicos junto con una serie de parámetros de rendimiento que aportan los datos químicos y bioquímicos necesarios para establecer la fórmula molecular de estos compuestos. Las fracciones másicas y los coeficientes de rendimiento provienen de los análisis realizados a las sustancias orgánicas presentes en el río. Las fracciones másicas satisfacen:

$$\alpha_C + \alpha_H + \alpha_O + \alpha_N + \alpha_P = 1 \quad (41)$$

Hay que tener en cuenta que las fracciones másicas no aportan el número de elementos que forman las sustancias consideradas sino que son las fracciones molares. Para pasar de fracciones másicas a fracciones molares basta dividir la fracción másica de un elemento en concreto por el peso molecular del elemento considerado.

Para definir la materia orgánica presente se puede hacer a partir de diferentes configuraciones, desde la más sencilla formada por átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno (CHO), hasta materia orgánica nitrogenada (CHON), fosfatada (CHOP) o la más compleja, nitrogenada y fosfatada (CHONP). Entonces la materia orgánica, en su caso más complejo que es la materia orgánica nitrogenada y fosfatada, se define como:

$$\mathbf{C}(\alpha_C/12) \mathbf{H}(\alpha_H) \mathbf{O}(\alpha_O/16) \mathbf{N}(\alpha_N/14) \mathbf{P}(\alpha_P/31) \quad (42)$$

Por defecto, hemos optado por adoptar las fracciones molares de cada elemento para la materia orgánica como $\alpha_C/12$, α_H , $\alpha_O/16$, $\alpha_N/14$, $\alpha_P/31$, siendo para el carbono, el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno y el fósforo, respectivamente. Estas fracciones

molares representan el número de átomos de cada elemento que forman parte dentro de la materia orgánica. Entonces para obtener el peso molecular de los compuestos orgánicos se debe multiplicar el peso molecular del elemento por la fracción molar del elemento y se realiza la suma de todos los elementos que componen estas sustancias orgánicas, obteniéndose la ecuación 41 y por tanto se puede deducir que el peso molecular de los compuestos orgánicos es:

$$Pm_{comp.org.} = \frac{\alpha_C \cdot 12}{12} + \frac{\alpha_H \cdot 1}{1} + \frac{\alpha_O \cdot 16}{16} + \frac{\alpha_N \cdot 14}{14} + \frac{\alpha_P \cdot 31}{31} =$$

$$= \alpha_C + \alpha_H + \alpha_O + \alpha_N + \alpha_P = 1 \left(\frac{g}{mol} \right) \quad (43)$$

Las fracciones molares son distintas para cada especie orgánica. Las utilizadas en el modelo se muestran en la tabla 5.1, según Reichert et al (2001):

Tabla 5.1: Especies orgánicas que han sido introducidas en el modelo.

Especie del modelo	Descripción de la especie	Formulación química
Ss	Materia orgánica disuelta, se asume disponible para la biodegradación.	$C\alpha_{C,Ss/12} H\alpha_{H,Ss} O\alpha_{O,Ss/16} N\alpha_{N,Ss/14} P\alpha_{P,Ss/31}$
XH	Bacterias heterótrofas que degradan materia orgánica para crecer, pudiéndolo hacer en condiciones con oxígeno y sin, también se degradan respirando.	$C\alpha_{C,XH/12} H\alpha_{H,XH} O\alpha_{O,XH/16} N\alpha_{N,XH/14} P\alpha_{P,XH/31}$
XN1	Bacterias que oxidan el amonio a nitrito y que también se degradan respirando.	$C\alpha_{C,XN1/12} H\alpha_{H,XN1} O\alpha_{O,XN1/16} N\alpha_{N,XN1/14} P\alpha_{P,XN1/31}$
XN2	Bacterias que oxidan el nitrito a nitrato, se degradan respirando.	$C\alpha_{C,XN2/12} H\alpha_{H,XN2} O\alpha_{O,XN2/16} N\alpha_{N,XN2/14} P\alpha_{P,XN2/31}$
XALG	Algas y micrófitos que crecen con nutrientes de nitrógeno generando oxígeno, se degradan respirando y mueren.	$C\alpha_{C,XALG/12} H\alpha_{H,XALG} O\alpha_{O,XALG/16} N\alpha_{N,XALG/14} P\alpha_{P,XALG/31}$
XCON	Organismos consumidores o depredadores de otro tipo de organismos incluyendo partículas de materia orgánica particulada y también se degrada	$C\alpha_{C,XCON/12} H\alpha_{H,XCON} O\alpha_{O,XCON/16} N\alpha_{N,XCON/14} P\alpha_{P,XCON/31}$

	respirando e incluso mueren.	
XI	Partículas de materia orgánica en suspensión disponibles para ser biodegradables después de la hidrólisis.	$C\alpha_{C,XS/12} H\alpha_{H,XS} O\alpha_{O,XS/16} N\alpha_{N,XS/14} P\alpha_{P,XS/31}$
XI	Partículas de materia orgánica inertes. Se suponen no biodegradables debido a su proceso excesivamente lento de degradación.	$C\alpha_{C,XI/12} H\alpha_{H,XI} O\alpha_{O,XI/16} N\alpha_{N,XI/14} P\alpha_{P,XI/31}$

El modelo también lo conforman especies químicas inorgánicas que intervienen en los procesos metabólicos de los organismos mostrados en la tabla 5.1 y son:

- NH_4^+ : Amonio que es nutriente para los microorganismos y está en equilibrio con NH_3 y depende del pH.
- NO_3^- : Nitrato que lo utilizan los organismos heterótrofos y las algas para crecer aeróbicamente y anoxicamente. También se produce debido a la nitrificación.
- NO_2^- : Nitrito que lo utilizan los organismos heterótrofos y las algas para crecer aeróbicamente y anoxicamente. También se produce debido a la nitrificación.
- N_2 : Nitrógeno acuoso que se consume en el segundo estadio de nitrificación y se produce en la respiración de estos organismos nitrificadores (X_{N_2}). Se considera a priori saturado en el agua.
- HPO_4^{2-} : Sustancia inorgánica (hidrógeno fosfato) que se consume en el crecimientos de organismos, excepto para los organismos consumidores que la dan como producto igual que la respiración o la muerte de los otros organismos. Esta especie también se encuentra en equilibrio con $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ y PO_4^{-3} .
- O_2 : Contenido de oxígeno disuelto en el agua que indica el tipo de condición que se establece para los organismos, aeróbica o anóxica. Se considera a priori saturado en el agua.
- HCO_3^- : Bicarbonato que se genera en el crecimiento de microorganismos con carbono y es consumido en el proceso de nitrificación y en el crecimiento de algas (X_{ALG}). Se considera en equilibrio con CO_3^{2-} y con $\text{CO}_2(\text{aq})$.
- H^+ : Contenido en protones que se producen o se consumen indicando el pH del medio y por tanto en equilibrio con OH^- .

Entonces ya tenemos definidas las especies que intervienen y la formulación de estas que forman la base bioquímica del modelo. Ahora para completar la base bioquímica se necesita identificar los procesos que suceden y como intervienen las especies definidas en los procesos modelados.

5.2 PROCESOS DEL MODELO Y LA CINÉTICA ASOCIADA

Todos los procesos considerados en el modelo (tabla 5.2) se identifican según la especie orgánica que genere los diferentes procesos, exceptuando los procesos de reaireación. Los procesos considerados en el modelo se tratan como minerales ficticios o pseudo-minerales y se utilizan para controlar la evolución de cada proceso en función de una ley cinética química y/o metabólica. Las reacciones cinéticas introducidas en el modelo propuesto y que han sido obtenidas de la base bioquímica expuesta en el artículo RWQM realizado por Reichert et al. (2001), y que representan los principales procesos químicos y bioquímicos que suceden en un río donde se provoca una contaminación por vertido de agua cloacal.

Las leyes cinéticas se generan con la formulación Monod y Monod inhibición explicada en el apartado 4.5.2 de esta tesina.

Tabla 5.2: Nomenclatura de los procesos modelados en el modelo bioquímico para el código de transporte reactivo.

Aer.GrowthHET(NH4)	Aer.Resp.ALG
Aer.GrowthHET(NO3)	DeathALG
Anox.GrowthHET(NO3)	GrowthCON(ALG)
Anox.GrowthHET(NO2)	GrowthCON(XS)
Aer.Resp.HET	GrowthCON(XH)
Anox.Resp.HET	GrowthCON(XN1)
GrowthN1	GrowthCON(XN2)
GrowthN2	Aer.Resp.CON
Aer.Resp.N1	DeathCON
Aer.Resp.N2	Hidrolisis
GrowthALG(NH4)	O2(atm)
GrowthALG(NO3)	CO2(atm)

A continuación se clasifican las reacciones mostradas en la tabla 5.2 según el proceso metabólico que desempeñan pudiendo ser por crecimiento, respiración, muerte o hidrólisis. Todos estos procesos se muestran con su estequiometría y su cinética en la primera parte del anejo II.

Crecimiento:

Modela el crecimiento de bacterias o de organismos superiores a partir de la oxidación de ciertas sustancias generando otras sustancias diferentes.

Heterótrofos (Ss) Aeróbico: Modela el crecimiento de organismos heterotróficos usando material orgánico disuelto, oxígeno disuelto, y nutrientes.

- **Nutriente (NH₄⁺)** [Aer.GrowthHET(NH4)]: Este proceso modela el proceso bioquímico del consumo de amonio como nutriente y la oxidación de materia orgánica.

- **Nutriente (NO_3^-)** ['Aer.GrowthHET(NO3)']: Este proceso se da en el caso de que la cantidad de amonio es lo suficiente pequeña como para no poderse consumir y se realiza el consumo de nitrato.

Heterótrofos (Ss) Anóxico: Modela el crecimiento de organismos heterotróficos usando material orgánico disuelto y sustancias nitrogenadas que se reducen para oxidar la materia orgánica.

- **Oxidante (NO_3^-)** ['Anox.GrowthHET(NO3)']: Se puede considerar como el primer estadio de desnitrificación. Modela el crecimiento de organismos heterótrofos cuando el oxígeno tiene una concentración muy baja, considerándose un ambiente reductor, el cual permite que se reduzca el nitrato a nitrito.
- **Oxidante (NO_2^-)** ['Anox.GrowthHET(NO2)']: Se puede considerar el segundo estadio de desnitrificación, este proceso puede ser inhibido por la presencia de oxígeno disuelto. Modela el crecimiento de organismos heterótrofos reduciendo el nitrito a nitrógeno molecular (N_2).

Autótrofo (Fotosíntesis por algas): Este proceso modela el crecimiento de producción primaria.

- **Nutriente (NH_4^+)** ['GrowthALG(NH4)']: Consumiendo amonio como fuente de nitrógeno.
- **Nutriente (NO_3^-)** ['GrowthALG(NO3)']: Consumiendo nitrato como fuente de nitrógeno.

Consumo: Se modela el crecimiento de consumidores debido al pastoreo de algas, y de organismos heterótrofos y autótrofos con la producción de material fecal en forma de materia orgánica particulada de degradación muy lenta. Se asume que la materia orgánica esta homogéneamente distribuida, esta vía simple para considerar este hecho es discutido en *Reichert (2001)*. El coeficiente de rendimiento debería ser pequeño para garantizar la disponibilidad de nitrógeno y fósforo en el alimento para la construcción de biomasa de consumidores. El porcentaje de este proceso, tan simple, es proporcional con la producción de comida y concentración de consumidores que ha sido escogida. En algunos casos los términos limitativos con respecto al alimento o a los consumidores pueden ser necesarios.

- **De X_{ALG}** ['GrowthCON(ALG)']: Modela el consumo de las algas.
- **De X_{S}** ['GrowthCON(XS)']: Modela la depredación de la materia orgánica en suspensión, que suelen ser organismos muertos.
- **De X_{H}** ['GrowthCON(XH)']: Modela el consumo de las bacterias heterótrofas.
- **De X_{N1}** ['GrowthCON(XN1)']: Modela la depredación de las bacterias nitrificadoras de primer estadio.

- **De X_{N2}** ['GrowthCON(XN2)']: Modela la depredación de las bacterias nitrificadoras de segundo estadio.

Nitrificación: Este proceso modela el crecimiento de organismos nitrificadores provoca la oxidación de sustancias nitrogenadas en dos estadios diferentes.

- **Reductor (NH_4^+)** ['GrowthN1']: Crecimiento por oxidación de amonio a nitrito.
- **Reductor (NO_2^-)** ['GrowthN2']: Crecimiento por oxidación de amonio a nitrito.

Respiración:

Aerobia,

- **X_H** ['Aer.Resp.HET']: Este proceso modela la pérdida de biomasa de organismos heterotróficos debido a la respiración aeróbica endógena.
- **X_{N1}** ['Aer.Resp.N1']: Este proceso modela la pérdida de biomasa de organismos nitrificadores de primer estadio debido a la respiración aeróbica endógena.
- **X_{N2}** ['Aer.Resp.N2']: Este proceso modela la pérdida de biomasa de organismos nitrificadores de segundo estadio debido a la respiración aeróbica endógena.
- **X_{ALG}** ['Aer.Resp.ALG']: Este proceso modela la pérdida de biomasa de organismos algales debido a la respiración aeróbica endógena, que se consume oxígeno para realizar el metabolismo produciendo y aportando al medio hídrico CO_2 .
- **X_{CON}** ['Aer.Resp.CON']: Este proceso modela la pérdida de biomasa de organismos consumidores debido a la respiración aeróbica endógena, que se consume oxígeno para realizar el metabolismo produciendo y aportando al medio hídrico CO_2 .

Anóxica,

- **X_H** ['Anox.Resp.HET']: Este fenómeno representa la pérdida de masa de organismos heterotróficos con la ausencia de oxígeno disuelto en el medio por respiración endógena con nitrato. (Para simplificar el proceso se considera que la reducción de nitrato a nitrógeno molecular en un solo paso).

Muerte:

- **X_{ALG}** ['DeathALG']: En esta reacción se busca modelar la conversión lenta de algas en materia orgánica degradable o inerte por la muerte de estos organismos. La muerte de algas es un proceso de descripción muy compleja. Por eso se ha realizado una simplificación, con la cual se utiliza la composición,

de sustancias orgánicas, constante para cualquier clase de algas, esto es porque la muerte de material orgánico puede tener una composición diferente a la de las algas. Este problema se soluciona utilizando un coeficiente de rendimiento para los procesos de muerte y es usado para conseguir que se cumpla la conservación de masa para todos los elementos posibles, sin el requerimiento de la recepción de oxígeno, nitrógeno, fósforo o carbono durante el proceso de muerte. El inconveniente de este concepto es que, dependiendo de las diferencias en composición de las algas y partículas de materia orgánica, el proceso puede liberar oxígeno, amonio, fosfato y dióxido de carbono. Si no hay una fuerte evidencia de las diferencias de composición de las diferentes clases de materia orgánica, este problema puede ser resuelto usando la misma composición para las algas y la muerte de las sustancias orgánicas y los ajustes de estos coeficientes de rendimiento cercanos a la unidad.

- X_{CON} ['DeathCON']: En esta reacción se busca modelar la conversión lenta de consumidores en materia orgánica degradable o inerte por la muerte de estos organismos. La muerte de consumidores es un proceso de descripción muy compleja. Por eso sea realizado una simplificación, con la cual se utiliza la composición, de sustancias orgánicas, constante para cualquier tipo de consumidores, esto es porque la muerte de material orgánico puede tener una composición diferente a la de los organismos consumidores. Este problema se soluciona utilizando un coeficiente de rendimiento para los procesos de muerte y es usado para conseguir que se cumpla la conservación de masa para todos los elementos posibles, sin el requerimiento de la recepción de oxígeno, nitrógeno, fósforo o carbono durante el proceso de muerte. El inconveniente de este concepto es que, dependiendo de las diferencias en composición de los consumidores y partículas de materia orgánica, el proceso puede liberar oxígeno, amonio, fosfato y dióxido de carbono. Si no hay una fuerte evidencia de las diferencias de composición de las diferentes clases de materia orgánica, este problema puede ser resuelto usando la misma composición para los consumidores y la muerte de las sustancias orgánicas y los ajustes de estos coeficientes de rendimiento cercanos a la unidad.

Hidrólisis:

- X_S ['Hidrolisis']: La disolución de materia orgánica biodegradable particulada para convertirse en materia orgánica disuelta que es el alimento de los organismos heterotróficos. Similarmente a los procesos de muerte, un coeficiente de rendimiento es introducido para garantizar que el oxígeno, el amonio o el fosfato no son consumidos durante el proceso de hidrólisis.

Reaireación:

- 'O₂(atm)': Mecanismo de disolución de oxígeno en función del déficit de oxígeno que se genere en el agua. La constante cinética de reaireación se genera a partir de la constante de Henry a 25°C y la presión parcial en saturación del oxígeno. El cálculo se realiza como se ha mostrado en el apartado 4.5.2 en la sección de cinética de reaireación de este estudio.

- 'CO₂(atm)': Mecanismo de disolución de dióxido de carbono en función del déficit de dióxido de carbono que se genere en el agua. La constante cinética de reaireación se genera a partir de la constante de Henry a 25°C y la presión parcial en saturación del dióxido de carbono. El cálculo de este mecanismo es similar al realizado para el oxígeno en el apartado 4.5.2 del capítulo 4 de esta tesina.

Después de haber explicado los procesos cinéticos que se han considerado en el modelo para simular el transporte reactivo, se muestran las constantes cinéticas que intervienen en la definición de los procesos mostrados. Las constantes cinéticas de 1er orden (k), constantes de catalización y de inhibición, se dan en las tablas 5.3 y 5.4.

Tabla 5.3: Constantes cinéticas de 1er orden del modelo de transporte reactivo, (s⁻¹).

kgro_h_aer	kgro_con_alg
kgro_h_anox	kgro_con_Xs
kresp_h_are	kgro_con_Xh
kresp_h_anox	kgro_con_Xn1
kgro_N1	kgro_con_Xn2
kresp_N1	kresp_con
kgro_N2	kdea_con
kresp_N2	khyd
kgro_alg	kO ₂
kresp_alg	kCO ₂
kdea_alg	

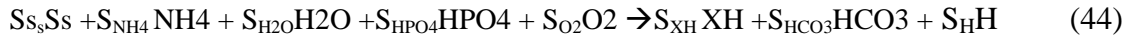
Tabla 5.4: Constantes de inhibición y de catalización del modelo de transporte reactivo, (mol/l).

K _{HPO₄_alg}	K _{NO₂_h_anox}
K _{HPO₄_h_aer}	K _{NO₂_N2}
K _{HPO₄_h_anox}	K _{O₂_alg}
K _{HPO₄_N1}	K _{O₂_con}
K _{HPO₄_N2}	K _{O₂_h_aer}
K _{N_alg}	K _{O₂_N1}
K _{NH₄_alg}	K _{O₂_N2}
K _{N_H_aer}	K _{s_h_aer}
K _{NH₄_N1}	K _{s_h_anox}
K _{NO₃_h_anox}	

Para tener una idea clara de que es lo que se pretende simular en el modelo creado se muestra en un ejemplo de un proceso bioquímico considerado. También se muestra la reacción del proceso con una estequiometría general y la cinética que gobierna el proceso. El resto de procesos se muestran en la primera parte del anejo II.

Crecimiento Aerobio Heterótrofo (Ss) utilizando como nutriente (NH₄⁺):

'Aer.GrowthHET(NH4)'



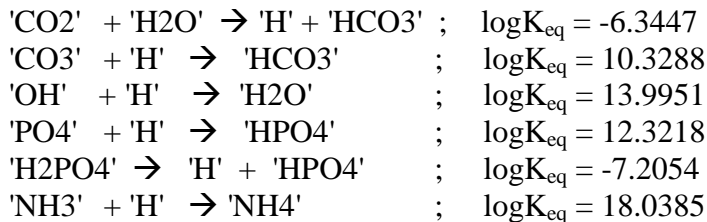
donde S_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i.

$$r_{aergrowth\ et\ (NH_4)} = k_{aer\ grohet} \frac{S_s}{K_{S,\ het,\ aer} + S_s} \frac{O_2}{K_{O_2,\ het,\ aer} + O_2} \frac{NH_4}{K_{N,\ het,\ aer} + NH_4} \frac{HPO_4}{K_{HPO_4,\ het,\ aer} + HPO_4} \cdot X_H \quad (45)$$

5.3 REACCIONES EN EQUILIBRIO

En el modelo, además de todos los procesos metabólicos generados por los microorganismos presentes en el agua contaminada, también se consideran una serie de reacciones que se modelan en equilibrio con otras que intervienen en los metabolismos dados en la tabla 5.2 de esta Tesina y que suceden en los ríos naturales.

Las reacciones en equilibrio y el valor del logaritmo de las constantes de equilibrio químico de cada reacción, que se consideran en el modelo son:

**5.4 DEFINICIÓN DE LOS COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS**

Para poder tener definido un sistema bioquímico es necesario tener unas reacciones (tabla 5.2) formadas por unas especies orgánicas e inorgánicas, precedidas por el número de moles que intervienen en la reacción para cada especie (recuérdese, por ejemplo, la ecuación 44). Por tanto, es fundamental, definir correctamente los coeficientes estequiométricos. Su cálculo se desarrolla a partir de las fracciones másicas o molares, que conforman los compuestos orgánicos, mostradas en la tabla 5.1, y de los parámetros de rendimiento.

Los coeficientes estequiométricos se definen a partir de las fracciones másicas o molares, según queramos, y de coeficientes, llamados de rendimiento de las especies en el proceso. Están definidos según relaciones empíricas, basadas en la experiencia y el

conocimiento de las relaciones biomásicas y biológicas en las aguas superficiales, según Reichert et al. (2001), se muestran en la tabla 5.5.

Tabla 5.5: Coeficientes de rendimiento (Reichert, 2001).

Símbolo	Descripción	Unidad
$Y_{H,aer}$	Rendimiento para el crecimiento aeróbico de heterotróficos	gX_H/gS_s
$Y_{H,anox,NO_3}$	Rendimiento para el crecimiento anaeróbico de heterotróficos con nitrato	gX_H/gS_s
$Y_{H,anox,NO_2}$	Rendimiento para el crecimiento anaeróbico de heterotróficos con nitrito	gX_H/gS_s
$f_{I,BAC}$	Fracción en la respiración heterotróficas y autotróficas que se convierte en biomasa inerte	gX_I/gX_H
Y_{N1}	Rendimiento para el crecimiento del 1 ^{er} estadio de los nitrificadores	gX_{N1}/gNH_4-N
Y_{N2}	Rendimiento para el crecimiento del 2 ^o estadio de los nitrificadores	gX_{N2}/gNO_2-N
$f_{I,ALG}$	Fracción de materia orgánica particulada que se convierte en inerte durante la muerte de las algas	$gX_I/g(X_s+X_I)$
$Y_{ALG,death}$	Rendimiento de la muerte de algas	$g(X_s+X_I)/gX_{ALG}$
Y_{CON}	Rendimiento de consumo	gX_{CON}/gX_{ALG}
f_e	Fracción de biomasa incorporada que es excretada como pelets fecales	gX_s/gX_{CON}
$f_{I,CON}$	Fracción de materia orgánica particulada que se convierte en inerte durante la muerte de los consumidores	$gX_I/g(X_s+X_I)$
$Y_{CON,death}$	Rendimiento de la muerte de los consumidores	$g(X_s+X_I)/gX_{CON}$
Y_{HYD}	Rendimiento por hidrólisis	gS_s/gX_s

Los coeficientes de rendimiento están dados en unidades utilizadas por los biólogos como son los gramos, pero las unidades habitualmente utilizadas por los químicos e los ingenieros, que son los moles. La conversión de unidades se debe realizar mediante la división del valor del coeficiente de rendimiento por el peso molecular de las sustancias orgánicas, véase la ecuación 43.

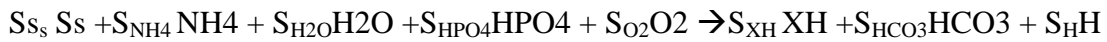
Luego, una vez tenemos definidos las fracciones molares que conforman las sustancias orgánicas y los coeficientes de rendimiento, entonces ya se puede definir los

coeficientes estequiométricos necesarios para poder determinar el número de moles de cada especie que participan en una reacción.

Para hacer más fácil la lectura y el seguimiento de la nomenclatura se renombran los coeficientes estequiométricos con la letra S_i , acompañada del subíndice “i” que es la especie a la que se refiere. Por ejemplo, al coeficiente estequiométrico para la materia orgánica que se identifica en el modelo con S_s (véase tabla 5.1), se le asignaría el parámetro estequiométrico S_{S_s} .

Para entender mejor el cálculo de los coeficientes estequiométricos de una reacción metabólica del modelo se realiza un ejemplo donde se muestra el proceso de crecimiento aeróbico de Bacterias Heterotróficas con nutriente NH_4^+ , la cual se identifica en el modelo por ‘Aer.GrowthHET(NH4)’, utilizando las fracciones molares de la tabla 5.1 y los parámetros de la tabla 5.3 para las especies que intervengan la reacción y recordando la ecuación 43.

La formulación química de la reacción es,



Donde el cálculo de los coeficientes estequiométricos en moles se realiza, a partir de considerar siempre que la especie orgánica bacteriana o organismo que produzca el proceso su coeficiente estequiométrico.

Se supone:

$$S_{X_H} = 1 \text{ (mol } X_H \text{)} \quad (46)$$

Y como los pesos moleculares de la materia orgánica (S_s y X_H) es 1 (ecuación 43).

$$S_{S_s} = -\frac{1}{Y_{H,aer}} \left(\frac{\text{mol } S_s}{\text{mol } X_H} \right) \quad (47)$$

donde estos dos coeficientes son los referentes a las sustancias orgánicas. A partir de estos, se pueden obtener los coeficientes estequiométricos restantes mediante balances de masa del elemento que queremos conocer.

Por ejemplo, para saber el coeficiente estequiométrico del amonio (NH_4), se hace el balance de nitrógeno de la reacción, en la cual nitrógeno tiene los moles de la reacción de las sustancias orgánicas y el amonio. Por tanto se obtiene,

$$S_{NH_4} = (S_{S_s}) \cdot \frac{\alpha_{N,S_s}}{14} - (S_{X_H}) \cdot \frac{\alpha_{N,X_H}}{14} \left(\frac{\text{mol } N}{\text{mol } X_H} \right) \quad (48)$$

Se divide por 14 ya que este es el peso molecular del nitrógeno para obtener el coeficiente estequiométrico en moles de nitrógeno.

Para el fósforo, se realiza el balance de masa con las especies que contienen fósforo,

$$S_{HPO_4} = (S_{Ss}) \cdot \frac{\alpha_{P,Ss}}{31} - (S_{XH}) \cdot \frac{\alpha_{P,XH}}{31} \left(\frac{molP}{molX_H} \right) \quad (49)$$

e igual para el carbono,

$$S_{HCO_3} = (S_{Ss}) \cdot \frac{\alpha_{C,Ss}}{12} - (S_{XH}) \cdot \frac{\alpha_{C,XH}}{12} \left(\frac{molC}{molX_H} \right) \quad (50)$$

Para el coeficiente estequiométrico del hidrógeno se obtiene por el balance de carga de la reacción, el cual debe ser nulo.

$$S_H = S_{HCO_3} + 2S_{HPO_4} - S_{NH_4} \left(\frac{molH}{molX_H} \right) \quad (51)$$

y el último balance de masa es para el hidrógeno, con el cual a partir de una serie de sustituciones se obtiene el coeficiente estequiométrico de la molécula de agua,

$$S_{H_2O} = -S_{HCO_3} + \frac{1}{2}S_H - \frac{3}{2}S_{NH_4} - \frac{3}{2}S_{HPO_4} \left(\frac{molH_2O}{molX_H} \right) \quad (52)$$

Entonces una vez calculados estos se procede al cálculo del coeficiente estequiométrico del oxígeno y de las moléculas de agua, ya que este elemento interviene en casi todas las especies modeladas y por eso deben ser los últimos en ser calculados. Se describe como:

$$S_{O_2} = (S_{XH}) \cdot \frac{\alpha_{O,XH}}{16} - (S_{Ss}) \cdot \frac{\alpha_{O,Ss}}{16} + \frac{1}{4}S_H + \frac{3}{4}S_{NH_4} - \frac{5}{4}S_{HPO_4} \quad (53)$$

Para la realización completa del modelo, considerando todos los procesos y por tanto un número muy elevado de coeficientes estequiométricos, se ha programado su cálculo en una página Excel para facilitar los cálculos, se puede obtener de www.eawag.ch/~reichert.

5.5 MÉTODOS DE MEDIDA PARA LAS ESPECIES ORGÁNICAS DEL MODELO:

Unos de los temas de mayor relevancia en cualquier modelo es la necesidad de proveer al modelo de las variables requeridas en su ejercicio. Normalmente se aplican métodos de laboratorio estándar. De forma sencilla y directa de análisis puede ser representada por la medida de las concentraciones las siguientes variables consideradas en el modelo: HCO_3^- , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, O_2 , Ca^{2+} y H^+ , esta última mediante el $pH = \log(H^+)$. La suma de las sustancias carbonatadas como HCO_3^- y el CO_2 se puede obtener desde cualquiera el valor del análisis CIT (carbono inorgánico total). Usando el

análisis de pH y obteniendo un valor del pH se puede obtener la relación que existe entre HCO_3^- y CO_2 , NH_3 y NH_4^+ , y HPO_4^{2-} y H_2PO_4^- .

Los mayores problemas están en la determinación de las sustancias orgánicas, debido la gran cantidad que han sido implementadas en el modelo. Sin embargo, por encima de cualquier otro análisis de medida, un importante punto de partida sería la valoración de las diferentes fracciones másicas de la ecuación 41.

Se define la relación entre el DQO, que se ha explicado en el apartado 3.3 de calidad bioquímica de agua de esta tesina, y la materia orgánica en moles como se muestra en la ecuación 54, según Reichert (2001):

$$DQO = \left(\frac{\alpha_C}{12} + \frac{\alpha_H}{4} - \frac{\alpha_O}{32} - \frac{3\alpha_N}{56} + \frac{5\alpha_P}{124} \right) OM \quad (54)$$

y la conversión de la masa de materia orgánica con el carbono orgánico presente definida por Reichert (2001), en moles es:

$$orgC = \frac{\alpha_C}{12} OM \quad (55)$$

El primero, el análisis DQO, ecuación 55 de muestras totales y filtradas se puede diferenciar entre fracciones disueltas o particuladas, por Reichert (2001):

$$DQO_{tot} = DQO \text{ de las sustancias } (S_s + S_I + X_H + X_{N1} + X_{N2} + X_{ALG} + X_{CON} + X_S + X_I) \quad (56)$$

$$DQO_{diss} = DQO \text{ de las sustancias } (S_s + S_I), \quad (57)$$

$$\text{y por tanto } DQO_{part} = DQO_{tot} - DQO_{diss} \quad (58)$$

La diferenciación entre S_s y S_I puede ser llevado a cabo por el análisis de DBO (con una apropiada escala temporal).

Las sustancias orgánicas pueden analizarse, según Reichert (2001), por el contenido de ellas de C, H, O, N y P. Encabezado por COT (Carbono orgánico total), COD (Carbono orgánico disuelto):

$$COT = \alpha_{C,S_s} S_s + \alpha_{C,S_I} S_I + \alpha_{C,X_H} X_H + \alpha_{C,X_{N1}} X_{N1} + \alpha_{C,X_{N2}} X_{N2} + \alpha_{C,X_{ALG}} X_{ALG} + \\ + \alpha_{C,X_{CON}} X_{CON} + \alpha_{C,X_S} X_S + \alpha_{C,X_I} X_I \quad (59)$$

$$COD = \alpha_{C,S_s} S_s + \alpha_{C,S_I} S_I \quad (60)$$

Las expresiones aplicadas para el N, P, O y H son análogas. Cabe destacar que el nitrógeno total y disuelto se mide según el valor de Kjeldahl-nitrógeno y tiene como expresión definida por Reichert (2001),

$$KN_{tot} = TON + NH_4^+ + NH_3 \quad (61)$$

donde TON es el Nitrógeno orgánico total,

$$KN_{diss} = DON + NH_4^+ + NH_3 \quad (62)$$

donde DON es el Nitrógeno orgánico disuelto.

El fósforo total es,

$$PT = TOP + H_2PO_4^- + HPO_4^{2-} + X_P \quad (63)$$

donde TOP es el fósforo orgánico total.

Estos parámetros son usados en el chequeo del balance de masas (Nowak et al., 1999).

El peso seco de las partículas orgánicas es, según Reichert (2001),

$$OM = \sum_{i=XH, XN1, XN2, XALG, XCON, XS, XI} X_i \quad (64)$$

En la mayoría de análisis, la masa de organismos se suele proporcionar en masa húmeda y no en moles. En estos casos se realiza la conversión a masa seca con la ayuda de un factor de conversión empírica. Los valores de este factor de conversión, generalmente, van de 0,1 a 0,4 dependiendo del tipo de especie orgánica que se considere.

La determinación de la fracciones de muestras de material orgánico soluble es bastante problemática. El material orgánico soluble biodegradable X_S podría ser determinado utilizando el análisis respirométrico y asumir un coeficiente de rendimiento (Vanrolleghem *et al.*, 1999). Aunque hay que tener en cuenta que se puede tener una interferencia con la respiración endógena que ya que pudiera ocurrir. En la determinación de las fracciones de organismos X_H , X_{N1} , X_{N2} , X_{ALG} y X_{CON} , puede basarse en cualquier medida de la actividad y un factor de actividad específico o un análisis específico de algunas propiedades del grupo de organismos (ejemplo: la determinación de la clorofila para las algas). Las medidas de actividad se dan por los valores de DQO-oxidación, valores de nitrificación, valores de fotosíntesis y valores de reducción al realizar la respiración en presencia de inhibidores que realizan la inhibición específica de un cierto grupo, como nitrificadores o consumidores. Un método alternativo, el cual ha sido bastante utilizado en el tratamiento fraccionado de la biomasa en un agua residual, consiste en el cálculo de la cantidad de biomasa que crece bajo unas ciertas condiciones usando unos valores típicos de producción y unos valores para el tiempo de retardo (Vanrolleghem *et al.*, 1999).