



Universitat de Girona

**IDENTIFICACIÓ DE PARÀMETRES CINÈTICS I
ESTEQUIOMÈTRICS DEL PROCÉS DE
DEPURACIÓ DE FANGS ACTIUS MITJANÇANT
TÈCNIQUES RESPIROMÈTRIQUES**

Oriol GUTIÉRREZ GARCIA-MORENO

ISBN: 84-689-3911-0

Dipòsit legal: GI-I 166-2005



Universitat de Girona

**DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA, AGRÀRIA I
TECNOLOGIA AGROALIMENTÀRIA**

LABORATORI D'ENGINYERIA QUÍMICA I AMBIENTAL

TESI DOCTORAL

**Identificació de paràmetres cinètics i estequiomètrics del
procés de depuració de fangs actius mitjançant tècniques
respiromètriques**

Memòria presentada per Oriol Gutiérrez Garcia-Moreno, per a optar al títol de Doctor
en Tecnologies del Medi Ambient per la Universitat de Girona

Girona, Juliol de 2003

JESÚS COLPRIM i GALCERAN i IGNASI RODRIGUEZ-RODA LAYRET,
professors d'Enginyeria Química de la Universitat de Girona

CERTIFIQUEN:

Que el llicenciat Oriol Gutiérrez i Garcia-Moreno ha dut a terme, sota la seva direcció, el treball que, amb el títol “ **Identificació de paràmetres cinètics i estequiomètrics del procés de depuració de fangs actius mitjançant tècniques respiromètriques**”, presenta en aquesta memòria, la qual constitueix la seva Tesi per a optar al Grau de Doctor Enginyer en Tecnologies del Medi Ambient.

I perquè en prengueu coneixement i tingui els efectes que correspongui, presentem davant la Facultat de Ciències de la Universitat de Girona l'esmentada Tesi, signant aquesta certificació a

Girona, Juliol del 2003

Jesús Colprim Galceran

Ignasi Rodriguez-Roda Layret

Foto portada: Estació Depuradora d'Aigües Residuals de Girona, Salt i Sarrià de Ter, situada al terme municipal de Campdorà (Gironés, Catalunya)

A la meva mare

Suposo que tots els que han passat per aquesta situació deuen haver experimentat les mateixes sensacions que ara tinc: per una banda sensació d'estar apunt d'acabar una etapa, de tancar alguna cosa important per obrir-ne altres de noves, sensació de una mica de buit a la panxa per la incertesa del que et depararà el futur ... i per altra banda el recull de tots els records d'esforç, de treball, d'experiències i sobretot de la gent amb qui he compartit tota aquesta etapa.

En primer lloc, voldria donar les gràcies a en Jesús Colprim, el meu director de tesi amb el qual he pogut arribar a tancar aquest document. Li agraeixo la confiança que ha tingut en mi, li agraeixo l'ajuda rebuda en moments crítics i sobretot la barreja de llibertat-responsabilitat amb la qual m'ha permès dur a terme tot el treball. També un agraïment especial a l'Ignasi R-Roda, "director fantasma" i alma matter del lequia, pels darrers suggeriments i per la seva visió externa i omnipresent en plan big brother.

També voldria mostrar el meu agraïment als caps de departament del lequia, en Manel Poch i la Marilós Balaguer, per introduir-me en el món del tercer cicle i pel seu suport implícit al treball que he estat fent al departament durant tots aquests anys.

A nivell més pràctic m'agradaria esmentar l'ajuda i la importància que han tingut en aquest treball a en Xavier Cabretosa i els companys de l'Institut d'Informàtica i Aplicacions de l'Escola Politècnica Superior de Girona. La seva experiència i col·laboració en el desenvolupament del respiròmetre ha sigut cabdal a l'hora de poder plasmar en una pantalla i un teclat les idees que teníem al cap.

Un record molt entranyable per l'Stefan Lindtner, en Karl Svardal, en Manfred Clara i l'Otto Novak de l'Institute for Water Quality and Waste Management de la Universitat Tècnica de Viena, per la gran dedicació que van tenir en mi durant la meva estada a Àustria, per la seva col·laboració a nivell científic però sobretot a nivell humà.

Voldria, a continuació, expressar el més sincer agraïment als companys actuals del despatx 156 (Lluís, Xavi, Sebastià, Helio, Francesc, Teia, Esther, Elvira, Montse,

Mireia, Claudia i Anna) tots grans doctors en potència, per la seva complicitat i ajuda, als recents doctors (Christian, Jordi i Joan Carles) i als que en algun moment o altre van conèixer amb mi en els despatxos, passadissos, laboratoris o bars de les respectives facultats (Marta, Aumatell, Sònia, Toni Call, Juan Carlos, Txé i Estefi).

Menció especial haig de fer a l'hora de parlar dels equips de futbol del Lequia (Ferran, Jaume, Narcís, Joan, Carles, Cabrefiga, Culli,...) i del Doble 7 (Marc, Enric Albert, Fonso, Pablito, Piber, Peter) als components dels quals dec el fet de poder renovar i mantenir el meu estat físic i mental; i especialment a en Jordi Amiel, gurú i capità indiscutible d'ambdós equips, sense el qual no hauria arribat mai a complir un dels meus somnis de nen petit, el de jugar en un equip de futbol de veritat.

I no voldria oblidar-me de recordar a tots els amics i companys de pis amb els quals he tingut la gran sort de viure i compartir experiències i anècdotes (Toni, Xavi, J.B. Xavi Flores, Sebas, Pep, Lluís) i als amics gironins autèntics, en Roger i l'Helena, en Xevi i en Robert, sempre escèptics amb la meva capacitat de treball.

En realitat aquesta classificació de les persones que es fa en uns agraïments em suposa un gran esforç perquè molta d'aquesta gent no pertany únicament a una sola categoria sinó que fins i tot la majoria per mi es troben en varies d'aquestes. A tots, moltes gràcies.

Una menció especial per tota la meva família: tiets i cosins, però principalment a les meves germanes Anna, Laura i Montse per la seva complicitat i l'ajuda que m'heu donat cadascuna a la vostra manera, i als meus pares, pel suport incondicional que m'heu demostrat.

“Quan es viatja en direcció a un objectiu és molt important parar atenció al camí. El camí és el que ens ensenya la millor manera d'arribar-hi”

PAULO COELHO
El pelegrí de Compostel·la. Diari d'un mag

*“Solo si te sumerges
en el tronar del agua
podrás descifrar-la. (pero te ahogará)”.*

EDUARDO MAZO
Blablases

Resum

Actualment la velocitat de generació de residus supera en escreix la capacitat d'autodepuració del medi. Els problemes ambientals i socials generats pels abocaments d'aigües residuals han creat la necessitat de desenvolupar mètodes de tractament que permetin accelerar la capacitat natural de regeneració del medi. En aquest sentit, el sistema de depuració de tipus Fangs Actius constitueix una de les tècniques més exteses arreu del món pel tractament biològic de les aigües residuals. Els sistemes de fangs actius es basen en el cultiu d'una població de microorganismes (biomassa) formada per bacteris, protozous, metazous, fongs, etc. que degraden els contaminants presents en l'aigua mitjançant l'aport d'oxigen.

En els darrers anys s'han fet avenços realment importants en el camp de la modelització matemàtica dels fenòmens biològics involucrats en els sistemes de fangs actius. El desenvolupament de models matemàtics amb una major capacitat predictiva ha contribuït a l'aparició d'eines informàtiques de simulació (p.e. GPS-X, Biowin, Simba,...) que poden ser utilitzades per a l'optimització del disseny i operació de les Estacions Depuradores d'Aigua Residuals. Els softwares de simulació permeten adquirir coneixements de forma ràpida i senzilla sobre el funcionament dels processos de fangs actius, dur a terme la comparació entre diferents tecnologies de tractament i determinar les estratègies d'operació més rentables d'una EDAR minimitzant els costos. Per contra, el principal inconvenient que presenten els simuladors és que sense una calibració correcta (procés que sovint implica un temps considerable) el model no reproduïx el funcionament real del sistema que s'estudia. Així doncs, la necessitat de conèixer de manera detallada els processos que es produeixen en un sistema de fangs actius resulta bàsic i necessari per tal de dur a terme simulacions correctes a partir de models matemàtics.

L'objectiu de la present tesi consisteix en la identificació dels principals paràmetres cinètics i coeficients estequiomètrics que caracteritzen el procés de fangs actius a partir

de la mesura de la velocitat de consum d'oxigen de la biomassa. Els paràmetres cinètics i estequiòmètrics condicionen en gran mesura la representativitat d'un model enfront al comportament real del sistema que es vol estudiar i per extensió, del coneixement previ que es pot tenir sobre les característiques i la capacitat de reacció d'una EDAR. Donat que els processos que tenen lloc en una EDAR són majoritàriament de tipus aerobi, s'ha dissenyat i desenvolupat un Respiròmetre Tancat Seqüencial (RTS) que permet mesurar de manera semi-contínua la respiració d'uns fangs actius, i un Respiròmetre Tancat (RT) que permet mesurar la respiració puntual d'una mostra de fangs actius en un moment determinat. També s'ha desenvolupat un Programa d'Anàlisi de Respirometries que ha permès l'anàlisi off-line de les dades, el tractament i la interpretació dels respirogrames obtinguts amb el RTS i el RT. Els dispositius creats s'han utilitzat per la determinació dels paràmetres cinètics més representatius i característics dels sistemes de fangs actius en diferents casos. Concretament s'ha procedit a la determinació dels paràmetres cinètics següents:

- ✓ Velocitat màxima específica de creixement de la biomassa heterotròfica en el procés de fangs actius
- ✓ Constant de desaparició o mort de la biomassa heterotròfica en un sistema de fangs actius
- ✓ Velocitat específica màxima de creixement de la biomassa autotròfica en un procés de fangs actius, que condiciona directament el procés d'eliminació del nitrogen en les aigües residuals

Per la seva importància i influència en els processos de fangs actius els paràmetres estequiòmètrics que s'han estudiat són:

- ✓ El rendiment dels microorganismes heterotròfics en la conversió de matèria orgànica en nova biomassa

- ✓ El rendiment dels microorganismes autotròfics en procés de nitrificació.

Finalment, a partir dels assaigs realitzats s'ha establert un protocol de treball detallat per la determinació mitjançant respirometries dels anteriors paràmetres i coeficients.

Resumen

Actualmente la velocidad de generación de residuos supera con creces la capacidad de auto depuración del medio natural. Los problemas ambientales y sociales generados por las aguas residuales han creado la necesidad de desarrollar técnicas de tratamiento que permitan acelerar la capacidad natural de regeneración del medio. En este sentido, la depuración mediante los sistemas de fangos activos constituye uno de los métodos mas utilizados en el tratamiento biológico de aguas residuales. Los sistemas de fangos activos se fundamentan en el cultivo de una población de microorganismos (biomasa) formada por bacterias, protozoos, hongos, etc. que degradan los contaminantes del agua, utilizando un aporte de oxígeno.

En el campo de la modelización matemática de los fenómenos biológicos que intervienen en los sistemas de fangos activos se han producido progresos realmente importantes en los últimos años. El desarrollo de modelos matemáticos con mayor capacidad predictiva ha permitido la aparición de programas informáticos de simulación (p.e. GPS-X, Biowin, Simba...), que pueden ser utilizados para la optimización del diseño u operación de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales. Los softwares de simulación permiten adquirir conocimiento sobre el funcionamiento de los procesos de fangos activos de manera rápida y simple, también permiten llevar a cabo comparaciones entre diferentes tecnologías de tratamiento y finalmente, ayudan en la determinación de las estrategias de operación mas rentables de una EDAR minimizando los costes. No obstante, el principal inconveniente de los programas de simulación consiste en que, sin una calibración adecuada (proceso que habitualmente implica un tiempo considerable) el modelo no reproduce de manera fiable el funcionamiento real del sistema en estudio. Así pues, para llevar a cabo simulaciones correctas mediante modelos matemáticos resulta básico y necesario conocer detalladamente los procesos que tienen lugar en un sistema de fangos activos.

El objetivo de esta tesis es la identificación de los principales parámetros cinéticos y coeficientes estequiométricos que caracterizan el proceso de fangos activos a partir de la medida de la velocidad de consumo de oxígeno de la biomasa. Los parámetros cinéticos y estequiométricos condicionan la representatividad de un modelo frente al comportamiento real del sistema que se quiere estudiar, y por extensión, del conocimiento previo que se puede tener sobre las características y capacidad de reacción de una EDAR. Teniendo en cuenta que los procesos que se dan en una EDAR son mayoritariamente de tipo aeróbico, se han diseñado y desarrollado un Respirómetro Cerrado Secuencial (RTS), que permite la medida semi-continua de la respiración de los fangos activos, y un Respirómetro Cerrado (RT) que permite medir la respiración puntual de una muestra de fangos activos en un momento determinado. También se ha desarrollado un programa de análisis de Respirometrias (PAR) que permite el análisis off-line de datos, y el tratamiento e interpretación de los respirogramas obtenidos con el RTS y RT. Los dispositivos creados se han utilizado para la determinación de los parámetros cinéticos más representativos de los sistemas de fangos activos. Concretamente se han determinado los siguientes:

- ✓ Velocidad máxima específica de crecimiento de la biomasa heterotrófica en el proceso de fangos activos.
- ✓ Constante de desaparición o de muerte de la biomasa heterotrófica en un sistema de fangos activos.
- ✓ Velocidad específica máxima de crecimiento de la biomasa autotrófica en un proceso de fangos activos, que condiciona directamente el proceso de eliminación del nitrógeno de las aguas residuales.

Por su importancia y su influencia en los procesos de fangos activos los coeficientes estequiométricos que se han estudiado son los siguientes:

- ✓ Rendimiento de los microorganismos heterotróficos en la conversión de materia orgánica en nueva biomasa.
- ✓ Rendimiento de los microorganismos autotróficos en el proceso de nitrificación.

Finalmente, a partir los ensayos realizados se ha establecido un protocolo de trabajo detallado para la determinación mediante respirometrías de los anteriores parámetros y coeficientes.

Abstract

Nowadays, anthropogenic residues production rate is higher than the environment self purification capacity. Environmental and social problems generated by the waste waters originate the need to develop treatment methods which allow accelerate the natural capacity of regeneration of the environment. To this effect, the Activated Sludge treatment system is one of the techniques more used around the world as a biologic treatment of waste water. The Activated Sludge system is based on a microorganisms population (biomass) constituted by *bacteria*, *protozoa*, *metazoa*, *fungi*, etc which degrade water pollutants using an oxygen apport.

In the last few years important advances have been done in the field of mathematical modellization of the biologic phenomena involved in the Activated Sludge systems. The development of mathematical models with a higher predictive capacity contributed to the appearance of simulation tools (f.e. GPS-X, Biowin, Simba,...) that can be used for the design optimisation and also for the operation of Waste Water Treatment Plants. Simulation programs allow to get knowledge about the behaviour of Activated Sludge processes in a fast and easy way, to compare different treatment technologies and to determine which are the most economic operation strategies for a WWTP. In the other side, the main problem of simulators is that without a good calibration (which frequently needs lot of time) the model do not reproduce the real behaviour of the studied system. And so, to carry out good simulations using mathematical models it is necessary to know exactly which are the processes that take place in the Activated Sludge system.

The aim of this thesis consists of the identification of the main kinetic parameters and stoichiometric coefficients that characterize the Activated Sludge process using the measure of oxygen uptake rate of the biomass. Kinetic and stoichiometric parameters condicione in great measure the model representativity contrasted with real behaviour of the studied system and also, the previous knowledge that we can get about the reaction

capacity of a WWTP. Due to the greater part of processes that take place in a WWTP are aerobic, two different kind of instruments has been designed to measure the Activated Sludge respiration: a Sequential Closed Respirometre (RTS, from Respirometre Tancat Seqüencial) that allows to measure the Activated Sludge respiration in a semi-continuous way, and a Closed Respirometre (RT from Respirometre Tancat) that allows mesure punctual respiration of an Activated Sludge sample. Also a Program for the Analysis of Respirometries (PAR from Programa d'Anàlisi de Respirometries) has been developed to analyse the off-line data, and for the treatment and interpretation of the respirograms that we get with the RTS and RT. Devices created have been used to determine the most representatives kinetics parameters and activated sludge characteristics in different cases. Particularly we proceed to determine the following kinetic parameters:

- ✓ Maximum specific growth rate of the heterotrophic biomass in the Activated Sludge process
- ✓ Decay rate of the heterotrophic biomass in the Activated Sludge process
- ✓ Maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in the Activated Sludge process, which is directly related to the nitrogen elimination in the waste water

For its importance and influence in Activated Sludge processes, the stoichiometric parameters studied are:

- ✓ Yield of the Heterotrophic microorganisms to convert organic matter in new biomass
- ✓ Yield of the Autotrophic microorganisms in the nitrification process

Finally, using the experiments done, a detailed work protocol has been established to be able to determine the previous parameters and coefficients using respirometries.

Índex

<u>Capítol 1: Introducció</u>	1
<u>1.1. Modelització dels sistemes de fangs actius</u>	5
<u>1.2. Calibració de models</u>	6
<u>Capítol 2: Processos biològics de depuració</u>	9
<u>2.1. Eliminació de matèria orgànica: El procés de Fangs actius</u>	9
<u>2.2. Descripció del procés de Fangs actius</u>	10
<u>2.4. Factors que afecten l'eliminació de matèria orgànica</u>	14
<u>2.4.1. Formació del floc i creixement de filamentoses</u>	14
<u>2.4.2. Temps de retenció cel·lular</u>	15
<u>2.4.3. Concentració de Sòlids en suspensió del licor mescla</u>	15
<u>2.4.4. Oxigen dissolt</u>	16
<u>2.4.5. Nutrients</u>	16
<u>2.4.6. Temperatura</u>	16
<u>2.5. Eliminació del Nitrogen</u>	17
<u>2.5.1. Nitrificació</u>	17
<u>2.5.2. Desnitrificació</u>	27
<u>Capítol 3: Models de fangs actius</u>	31
<u>3.1. Model per una estació depuradora d'aigües residuals</u>	31
<u>3.2. Presentació dels Models. La matriu de Petersen</u>	39
<u>3.3. Models de depuració biològica: Activated Sludge Model N°1 (ASM1)</u>	40
<u>3.3.1. Variables d'estat d'ASM1</u>	41
<u>3.3.2. Processos de ASM1</u>	45
<u>3.3.3. Consideracions de ASM1</u>	50
<u>3.4. Activated Sludge Model No3 (ASM3)</u>	53
<u>3.4.1. Variables d'estat d'ASM3</u>	55
<u>3.4.2. Processos d'ASM3</u>	57
<u>3.4.3. Consideracions d'ASM3</u>	61

3.5. Calibració de models	62
3.5.1. Informació per realitzar la calibració.....	64
3.5.2. Nivells de calibració.....	66
Capítol 4: Determinació de paràmetres.....	71
4.1. La depuració biològica com un procés aeròbic.....	72
4.2. Assaigs Respiromètrics: Cinètiques de consum d'oxigen.....	75
4.3. Respirometria tancada.....	77
4.4. Respirometria tancada seqüencial.....	78
4.5. Elecció del tipus d'Assaig Respiromètric.....	80
4.6. Caracterització de l'aigua residual.....	81
4.6.1. Caracterització físico-química de la Matèria Orgànica.....	82
4.6.2. Caracterització biològica de la Matèria Orgànica.....	83
4.6.3. Caracterització biològica de la Biomassa.....	86
4.3.3. Caracterització físico-química del Nitrogen.....	87
Capítol 5: Objectius.....	89
Capítol 6: Materials i Mètodes.....	91
6.1. Mètodes analítics	91
6.1.1. Determinació dels Sòlids en Suspensió Totals (SST).....	91
6.1.2. Determinació dels Sòlids en Suspensió Volàtils (SSV).....	92
6.1.3. Demanda Química d'Oxigen (DQO).....	92
6.1.4. Determinació de la concentració d'amoni (NH_4^+).....	94
6.1.5. Determinació de la concentració de nitrits i nitrats (NO_2^- i NO_3^-).....	96
6.2. Instrumentació del Respirometre tancat	97
6.3. Instrumentació del Respirometre Tancat Seqüencial.....	98
6.4. Simulació de Respirogrames amb el Stella Research.....	106
6.4.1. Funcionament:.....	106
6.4.2. Simulació del Procés de Nitrificació.....	108
6.4.3. Protocol de Calibració dels Respirogrames.....	111

<u>Capítol 7: Posada a punt dels Dispositius respiromètrics</u>	113
<u>7.1. Assaigs respiromètrics: Respirometria Tancada</u>	113
<u>7.1.2. Monitorització</u>	113
<u>7.1.3. Consideracions</u>	114
<u>7.1.4. Aplicacions del respiròmetre tancat</u>	115
<u>7.2. Assaigs respiromètrics: Respirometria Tancada Seqüencial</u>	115
<u>7.2.1. Monitorització</u>	116
<u>7.2.2. Respiròmetre T.S.</u>	117
<u>7.3. Programa “Anàlisis Respirometries”</u>	123
<u>7.3.1. Càlcul d'àrees</u>	124
<u>7.3.2. Regressions</u>	125
<u>7.4. Discussió</u>	128
<u>Capítol 8: Determinació de paràmetres cinètics i coeficients estequiomètrics</u>	131
<u>8.1. Biomassa Heterotròfica: Constant de mort (k_d i b_H)</u>	132
<u>8.1.1. Càlcul de k_d i b_H amb el Respiròmetre Tancat Seqüencial</u>	136
<u>8.1.2. Experiments</u>	137
<u>8.1.3. Càlcul de k_d i b_H amb el Respiròmetre Tancat</u>	139
<u>8.1.4. Experiments</u>	141
<u>8.1.5. Discussió</u>	142
<u>8.2. Biomassa Heterotròfica: Velocitat específica màxima de creixement $\mu_{\max H}$</u> ..	144
<u>8.2.1. Càlcul de $\mu_{\max H}$ amb el Respiròmetre Tancat Seqüencial</u>	149
<u>8.2.2. Experiments</u>	151
<u>8.2.3. Discussió</u>	152
<u>8.3. Biomassa Heterotròfica: Rendiment Heterotròfic Y_H</u>	155
<u>8.2.1. Càlcul de Y_H amb el Respiròmetre Tancat Seqüencial</u>	158
<u>8.3.1. Experiments</u>	160
<u>8.3.2. Discussió</u>	165
<u>8.4. Biomassa autotròfica: Velocitat específica Màxima de creixement $\mu_{\max A}$</u>	168

8.4.1. Càlcul de $\mu_{\max A}$ amb el Respiròmetre Tancat Seqüencial	174
8.4.3. Experiments	180
8.4.4. Discussió	181
8.5. Biomassa Autotròfica: Rendiment autotròfic Y_A	183
8.5.1. Càlcul de Y_A amb el Respiròmetre Tancat Seqüencial	192
8.5.2. Experiments	195
8.5.3. Discussió	196
8.5.4. Simulacions	197
8.5.5. Discussió de les simulacions	200
8.5.6. Discussió general	200
Capítol 9: Conclusions	205
Capítol 10. Bibliografia	211

Índex de Figures

<u>Figura 2.1. Esquema del procés biològic de depuració d'un sistema de fangs actius...</u>	11
<u>Figura 2.2. Degradació del Nitrogen en les aigües</u>	17
<u>Figura 2.3. Efecte de la temperatura sobre la nitrificació</u>	22
<u>Figura 2.4. Diagrama d'especiació del nitrogen</u>	26
<u>Figura 3.1. Definició dels límits del sistema a modelitzar</u>	33
<u>Figura 3.2. Variables d'estat de la matèria orgànica considerades en ASM1</u>	42
<u>Figura 3.3. Variables d'estat del nitrogen considerades en ASM1</u>	45
<u>Figura 3.4. Diagrama de fluxes de la matèria orgànica d'ASM1</u>	50
<u>Figura 3.5. Variables d'estat de la matèria orgànica considerades en ASM3</u>	56
<u>Figura 3.6. Components del nitrogen considerats en ASM3</u>	56
<u>Figura 3.7. Diagrama de fluxes d'ASM1 i ASM3</u>	60
<u>Figura 3.8. Il·lustració de la rutina d'estimació de paràmetres</u>	63
<u>Figura 3.9. Visió general esquemàtica dels diferents passos del procés de calibració en un model de fangs actius</u>	66
<u>Figura 4.1. Respirograma conceptual que resulta de la degradació de substrat S1 i S2</u>	74
<u>Figura 4.2. Caracterització dels components DQO d'ASM1 de l'aigua residual mitjançant mètodes fisico-químics</u>	83
<u>Figura 4.3. Respirograma d'aigua residual urbana</u>	85
<u>Figura 4.4. Caracterització dels components de Nitrogen d'ASM1 de l'aigua residual mitjançant mètodes fisico químics</u>	88
<u>Figura 6.1. Esquema del respiròmetre tancat</u>	98
<u>Figura 6.2. Esquema del Respiròmetre Tancat Seqüencial</u>	99
<u>Figura 6.3. Respiròmetre Tancat Seqüencial. Part biològica</u>	105
<u>Figura 6.4. Respiròmetre Tancat Seqüencial. Part informàtica</u>	105
<u>Figura 6.5. Unitats per la construcció d'un model amb Stella Research</u>	106
<u>Figura 6.6. Esquema simplificat de model de la Nitrificació</u>	107
<u>Figura 6.7. Nivells de funcionament de Stella Research</u>	107
<u>Figura 6.8. Disseny del procés de Nitrificació (Nivell Mapa/Model)</u>	108

<u>Figura 6.9. Equacions matemàtiques plantejades a partir de l'esquema de la Figura 4. (Nivell Equacions)</u>	109
<u>Figura 6.10. Pantalla de resultats (Nivell Interfície)</u>	111
<u>Figura 7.1. Exemple de respirometria tancada</u>	114
<u>Figura 7.2. Mesura de la velocitat de consum d'oxigen en el Respiròmetre Tancat Seqüencial</u>	116
<u>Figura 7.3. Cicle complet de mesura de la concentració d'oxigen dissolt</u>	118
<u>Figura 7.4. Diagrama de funcionament del programa "Respiròmetre T.S."</u>	119
<u>Figura 7.5. Variació d'oxigen dissolt amb les respectives aproximacions lineals en un assaig experimental de respirometria</u>	120
<u>Figura 7.6. Pantalla principal aplicació respiròmetre servidor</u>	122
<u>Figura 7.7. Finestra de paràmetres de control</u>	123
<u>Figura 7.8. Integració d'àrees del programa d'anàlisi de respirometries</u>	124
<u>Figura 7.9. Determinació de l'oxigen consumit exogen amb l'aplicació de càlcul d'àrees</u>	125
<u>Figura 7.10. Resposta respiromètrica a les condicions favorables d'un fang actiu</u>	125
<u>Figura 7.11. Linearització de les OUR experimentals d'un fang actiu en condicions òptimes de creixement</u>	126
<u>Figura 7.12. Ajust exponencial amb el programa d'anàlisi de respirogrames</u>	127
<u>Figura 7.13. Determinació dels paràmetres de l'equació exponencial</u>	127
<u>Figura 7.14. Resum de totes les opcions del programa d' "Anàlisi Respirometries"</u>	128
<u>Figura 8.1. Representació de l'Equació 8.10</u>	135
<u>Figura 8.2. Disminució de la velocitat de consum d'oxigen</u>	137
<u>Figura 8.3. Determinació de la velocitat de mort de la biomassa heterotròfica</u>	137
<u>Figura 8.4. Respirograma obtingut en l'assaig del 22-7-2002</u>	140
<u>Figura 8.5. A. Velocitat consum d'oxigen en condicions endògenes; B. Velocitat de consum d'oxigen en condicions d'excés de substrat</u>	140
<u>Figura 8.6. Evolució de les OURs en l'assaig de k_d utilitzant el Respiròmetre Tancat</u>	141

<u>Figura 8.7. Linearització dels valors de OURs en l'assaig de k_d utilitzant el Respiròmetre Tancat</u>	142
<u>Figura 8.8. Evolució teòrica de la OUR en un assaig de determinació de μ_{maxH}</u>	146
<u>Figura 8.9. Creixement de la biomassa heterotròfica segons l'Equació 8.14</u>	147
<u>Figura 8.10. Càlcul de $\mu_{maxH} - k_d$</u>	148
<u>Figura 8.11. Respirograma per la determinació de μ_{maxH}</u>	150
<u>Figura 8.12. Determinació del valor de μ_{maxH} amb l'aplicació "Anàlisi Respirometries"</u>	150
<u>Figura 8.13. Descripció de la transformació del substrat en biomassa (assimilació) i $CO_2 + H_2O$ (consum d'oxigen)</u>	155
<u>Figura 8.14. Respirograma amb addició de substrat extern</u>	157
<u>Figura 8.15. Oxigen consumit respecte Substrat degradat</u>	158
<u>Figura 8.16. Respirograma obtingut en l'assaig de determinació de Y_H</u>	159
<u>Figura 8.17. Determinació de l'integral/àrea del 2ona addició de substrat en un assaig de Y_H</u>	160
<u>Figura 8.18. Respirograma per la determinació de $Y_H N^{\circ}1$</u>	161
<u>Figura 8.19. Determinació de l'oxigen consumit en la 3a addició de substrat en l'assaig $Y_H N^{\circ}1$</u>	161
<u>Figura 8.20. Oxigen consumit respecte Matèria orgànica degradada en assaig de $Y_H N^{\circ}1$</u>	162
<u>Figura 8.21. Oxigen consumit respecte Matèria orgànica degradada en assaig de $Y_H N^{\circ}4$</u>	163
<u>Figura 8.22. Evolució teòrica de la OUR en un assaig de determinació de μ_{maxA}</u>	171
<u>Figura 8.23. Creixement de la biomassa autotròfica</u>	173
<u>Figura 8.24. Càlcul de μ_{maxA}</u>	174
<u>Figura 8.25. Respirograma obtingut en l'assaig de determinació de μ_{maxA}</u>	175
<u>Figura 8.26. OUR teòrica en un assaig de determinació de μ_{maxA}</u>	177
<u>Figura 8.27. OUR i OUR endògena en un assaig de μ_{maxA}</u>	178
<u>Figura 8.28. OUR_{nit}: Respiració deguda a la Nitrificació en un assaig de μ_{maxA}</u>	179

<u>Figura 8.29. Determinació de $\mu_{\max A}$ amb l'aplicació "Anàlisi Respirometries"</u>	179
<u>Figura 8.30. Transformació del Nitrogen per la biomassa autotròfica durant la nitrificació</u>	183
<u>Figura 8.31. Formació de biomassa i Consum d'oxigen en la nitrificació separada en 2 etapes</u>	185
<u>Figura 8.32. Evolució de la OUR_{nit}, la concentració d'amoni i nitrats en un assaig per la determinació de Y_A</u>	189
<u>Figura 8.33. Evolució de la OUR_{nit}, la concentració d'amoni, nitrits i nitrats en un assaig per la determinació de Y_A</u>	190
<u>Figura 8.34. Respirograma amb addició d'amoni extern</u>	191
<u>Figura 8.35. Oxigen consumit respecte Nitrogen afegit en la determinació de Y_A</u>	191
<u>Figura 8.36. Respirograma obtingut en l'assaig de determinació de Y_A</u>	193
<u>Figura 8.37. A: OUR total; B: OUR nitrificació</u>	193
<u>Figura 8.38. Determinació de l'OC en l'addició d'amoni en un assaig de Y_A</u>	194
<u>Figura 8.39. Oxigen consumit respecte Nitrogen afegit</u>	194
<u>Figura 8.40. Respirograma per la determinació de Y_A amb les respectives concentracions de $N-NH_4^+$ afegides</u>	195
<u>Figura 8.41. Correlació OUR experimentals amb OUR simulades</u>	198
<u>Figura 8.42. Esquema del procés de nitrificació en 2 passos</u>	199
<u>Figura 8.43. Comparació entre OUR obtingudes experimentalment i OUR simulades a partir del model de 2 biomasses de l'assaig de Y_A</u>	200

Índex de Taules

<u>Taula 2.1. Característiques de la biomassa produïda en un Sistema de fangs actius de mescla complerta</u>	15
<u>Taula 2.2. Gèneres bacterians dels grups amonioxidants i nitritoxidants</u>	18
<u>Taula 2.3. Efecte de la temperatura sobre les velocitats específiques màximes de creixement dels nitrificants</u>	23
<u>Taula 2.4. Relació entre la fracció d'organismes nitrificants i la relació DBO5/TKN</u> .	24
<u>Taula 2.5. Valors de velocitat específica de nitrificació en funció de la relació DQO/N i de la temperatura</u>	25
<u>Taula 2.6. Constants de dissociació</u>	26
<u>Taula 3.1. Matriu de Petersen pel model simplificat d'una EDAR</u>	40
<u>Taula 3.2. Matriu de processos d'ASM1</u>	52
<u>Taula 3.3. Taula de processos d'ASM3</u>	61
<u>Taula 3.4. Velocitats de reacció d'ASM3</u>	61
<u>Taula 3.5. Principals paràmetres en calibració dinàmica i en estat estacionari</u>	69
<u>Taula 4.1. Comparació de tres tipus de principis respiromètrics</u>	76
<u>Taula 4.2. Comparació Respiròmetre tancat vs Respiròmetre tancat seqüencial</u>	79
<u>Taula 8.1. Model de creixement – mort lineal, sense regeneració</u>	132
<u>Taula 8.2. Determinació de la constant de mort de la biomassa heterotròfica</u>	138
<u>Taula 8.3. OUR obtingudes en l'assaig de k_d utilitzant el respiròmetre tancat</u>	141
<u>Taula 8.4. Valors de k_d de b_H</u>	142
<u>Taula 8.5. Resultats obtinguts en la determinació de la velocitat específica de creixement dels microorganismes heteròtrofs</u>	151
<u>Taula 8.6. Substrat consumit i oxigen consumit en l'assaig N°1</u>	161
<u>Taula 8.7. Resultats de l'assaig de Y_H N°1</u>	162
<u>Taula 8.8. Característiques principals de l'assaig Y_H N°4</u>	163
<u>Taula 8.9. Resultats de l'assaig de Y_H N°4</u>	164
<u>Taula 8.10. Resultats de la determinació del paràmetre Y_H</u>	164

<u>Taula 8.11. Model de creixement-mort lineal amb biomassa heterotròfica i autotròfica</u>	168
<u>Taula 8.12. Resum dels resultats obtinguts en la determinació de la velocitat específica de creixement dels microorganismes autòtrofs.</u>	180
<u>Taula 8.13. Representació en forma de matriu dels processos que tenen lloc en la nitrificació.</u>	184
<u>Taula 8.14. Representació en forma de matriu dels processos que tenen lloc en la nitrificació separada en 2 etapes.</u>	186
<u>Taula 8.15. Amoni degradat i Oxigen consumit en l'assaig Y_A</u>	195
<u>Taula 8.16. Resultats de l'assaig de Y_A</u>	196
<u>Taula 8.17. Valors de la simulació en l'Addició N^o4</u>	197
<u>Taula 8.18. Valors de la simulació en l'Addició N^o4 a partir del model amb 2 biomasses</u>	199
<u>Taula 9.1. Resum dels paràmetres determinats i localització dels protocols per la seva identificació.</u>	208

Índex d'abreviacions

Símbol	Descripció	Unitats
η_g	Factor de correcció per $\mu_{\max H}$ en condicions anòxiques	
η_h	Factor de correcció pel procés d'hidròlisi en condicions anòxiques	
$\mu_{\max A}$	Velocitat específica màxima de creixement de la biomassa autotròfica	d^{-1}
$\mu_{\max H}$	Velocitat específica màxima de creixement de la biomassa Heterotròfica	d^{-1}
η_{STO}	factor de correcció del procés de <i>Storage</i> en condicions d'anòxia	
ASM1	Models de Fangs actius N°1	
ASM3	Models de Fangs actius N°3	
ATU	Allythiourea, Reactiu d'inhibició de la nitrificació	
b_H	Constant de mort de la biomassa heterotròfica segons els concepte de mort-regeneració	d^{-1}
DBO ₅	Demanda biològica d'oxigen en 5 dies	mg O ₂ /L
DBO _{ST}	Demanda Biològica a Curt Termini de l'anglès Short Term	mg O ₂ /L
DQO	Demanda Química d'Oxigen	mg DQO/L
DQO _{tot}	Demanda Química d'Oxigen total	mg DQO/L
EDAR	Estació Depuradora d'Aigües Residuals	mg O ₂ /L
f_p	la fracció de biomassa inert un cop morta la cèl·lula.	mg O ₂ /L
k_{dA}	Constant de mort de la biomassa autotròfica	d^{-1}
K_{LaO_2}	Coefficient de transferència d'oxigen	d^{-1}
K_{NH}	Constant de semisaturació autotròfica	mg N/L
K_{OA}	Coefficient de semisaturació de la biomassa autotròfica per l'oxigen	mg O ₂ /L
K_{OH}	Coefficient de semisaturació de la biomassa heterotròfica per l'oxigen	mg O ₂ /L
K_S	Constant de saturació del substrat S	mg DQO/ L
N ₂	Nitrogen gas	
NH ₃	Amoníac	
NH ₄ ⁺	Ió amoni	
NO ₂ ⁻	Ió nitrit	
NO ₃ ⁻	Ió nitrat	
N _{ORG}	Nitrogen orgànic	
N _{total}	Nitrogen total	mg N/L
OC	Oxigen Consumit	mg/L

Índex d'abreviacions

Símbol	Descripció	Unitats
OD	Oxigen dissolt	mg/L
OUR	Oxigen Uptake Rate, velocitat de consum d'oxigen	mg O ₂ /L·h
OUR _{aut}	Velocitat de consum d'oxigen deguda a la biomassa autotròfica	mg O ₂ /L·h
OUR _{end}	Velocitat de consum d'oxigen endògena	mg O ₂ /L·h
OUR _{ex}	Velocitat de consum d'oxigen exògena	mg O ₂ /L·h
OUR _{het}	Velocitat de consum d'oxigen deguda a la biomassa heterotròfica	mg O ₂ /L·h
OUR _{nit}	Velocitat de consum d'oxigen deguda a la nitrificació	mg O ₂ /L·h
P	Purga	
PAR	Programa Anàlisi de Respirimetries	
Q	Cabal	m ³ /d
R	Recirculació	
RCTA	reactor de mescla completa perfectament homogeneïtzat	
RT	Respiròmetre Tancat	
RTS	Respiròmetre Tancat Seqüencial	
S	Substrat Fàcilment Biodegradable	mg DQO/L
S _{alk}	Alcalinitat	meq/L
S _i	Compostos solubles inerts	mg DQO/L
S _{N2}	Nitrogen gas	mg N/L
S _{ND}	Nitrogen orgànic soluble	mg N/L
S _{NH}	Nitrogen amoniacal	mg N/L
S _{NO}	Nitrogen oxidat o Nitrats i nitrits	mg N/L
S _O	Oxigen dissolt	mg/L
SRT	Temps de retenció cel·lular dels fangs, de l'anglès Sludge Retention Time	d ⁻¹
S _S	Substrat Fàcilment Biodegradable	mg/L
SST	Sòlids en Suspensió Totals	mg/L
SSV	Sòlids en Suspensió Volàtils	mg/L
TKN	Nitrogen Kjeldahl	mg/L
TOC	Carboni Orgànic Total	mg/L
TRH	Temps de residència hidràulic	d ⁻¹
X	Substrat lentament Biodegradable	mg DQO/L
X _{BA}	Biomassa autotròfica	mg DQO/L

Símbol	Descripció	Unitats
X_{BH}	Biomassa heterotròfica	mg DQO/L
X_i	Matèria particulada inert	mg DQO/L
X_{ND}	Nitrogen orgànic particulat	
X_P	Compostos particulats resultants de la mort de la biomassa	mg DQO/L
X_S	Substrat lentament biodegradable	mg DQO/L
X_{STO}	<i>Storage</i> intern de la biomassa heterotròfica	mg DQO/L
Y_A	Rendiment de la biomassa Autotròfica	g DQO biomassa /g
Y_{A1}	Rendiment de la biomassa Autotròfica amonioxidant	g DQO biomassa
Y_{A2}	Rendiment de la biomassa Autotròfica nitritoxidant	g DQO biomassa /g
Y_H	Rendiment de la biomassa heterotròfica	g DQO biomassa/
K_b	Constant de dissociació de l'amoníac	
K_w	Producte iònic de l'aigua	
K_a	Constant d'equilibri de l'àcid nítrós	
Y_{STO}	Rendiment de la biomassa heterotròfica en el procés de <i>Storage</i>	
IWA	International Water Association	
CIA	Capillary Ion Analysis	

Capítol 1. Introducció

Capítol 1: Introducció

Actualment les tècniques de depuració es veuen enfrontades a una paradoxa ja que, d'una part les fonts de pol·lució són cada vegada més i més importants, tant quantitativament com qualitativa, i per tant més difícils d'eliminar, i a l'altre costat les normatives i els nivells d'abocaments al medi natural són més estrictes. Els processos de depuració s'apliquen per dur a terme l'eliminació de la càrrega contaminant de les aigües residuals. En les aigües residuals s'hi inclouen tota combinació de líquids o aigües que transporten residus procedents de residències, instal·lacions públiques i centres comercials i industrials, a les que, eventualment, s'hi poden afegir aigües subterrànies, superficials i pluvials (Metcalf & Eddy, 1991). L'abocament directe d'aigua residual al medi aquàtic pot produir una sèrie d'efectes que dificulten la vida de l'ecosistema i el seu entorn, les conseqüències dels quals varien en funció de la composició de l'aigua:

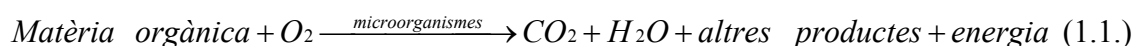
- Una elevada presència d'agents patògens afavoreix la transmissió de malalties com la gastroenteritis, el còlera, la disenteria, el tifus o l'hepatitis A, cosa que succeeix habitualment en les zones subdesenvolupades amb condicions de vida precàries.
- Un alt contingut de matèria orgànica de l'aigua residual facilita l'activitat microbiana, bé per via anaeròbia, amb la conseqüent aparició d'olors desagradables, bé per via aeròbica, fet que implica una disminució del nivell d'oxigen dissolt a l'aigua i pot dificultar la vida aquàtica.
- Els sòlids en suspensió d'origen inorgànic no són tan problemàtics com els orgànics, però en grans quantitats poden provocar acumulacions que dificultin o modifiquin el curs natural de les aigües naturals, amb les conseqüències que se'n puguin derivar.
- Els nutrients presents a l'aigua residual (normalment nitrogen i fòsfor) faciliten el creixement de plantes aquàtiques. Quan aquest creixement és sobtat i

desmesurat, provoca l'eutrofització de l'aqüífer, amb la conseqüent mortaldat de peixos i plantes.

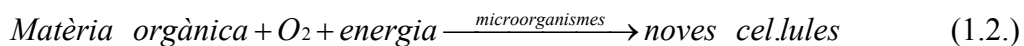
- La presència a nivell traça de metalls o compostos tòxics, continguts a l'aigua residual urbana, també poden arribar a ser letals si es permet un augment significatiu de la seva concentració per acumulació.

L'activitat humana és la principal responsable de la contaminació dels recursos hídrics, i per tal de reduir l'impacte d'aquests residus fins a un límit assimilable per l'entorn natural i facilitar el restabliment de l'equilibri natural s'apliquen els processos de tractament d'aigües. El procés més habitual de tractament biològic de les aigües residuals és l'anomenat Sistema de Fangs Actius, tot i que també n'hi ha d'altres tipus. Els processos biològics de depuració es presenten en detall al Capítol 2 d'aquesta tesi però, a tall d'introducció direm que el sistema de fangs actius consisteix en la oxidació bacteriana del residu orgànic de l'aigua, seguida d'una separació entre els sòlids en suspensió i l'aigua tractada. Simplificant el procés es pot considerar que els microorganismes utilitzen l'oxigen present a l'aigua per tal de consumir el substrat o aliment, en aquest cas les molècules orgàniques biodegradables contingudes a l'aigua residual i que com a resultat d'aquest consum els microorganismes obtenen l'energia necessària per tal de mantenir les seves funcions vitals, alhora que generen nous individus (WEF, 1996). Bàsicament, l'activitat microbiana en els processos aerobis es pot resumir en tres reaccions:

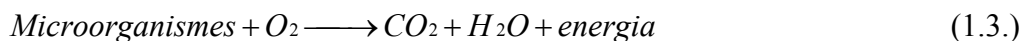
- Obtenció d'energia



- Síntesi de noves cèl·lules



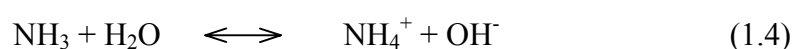
- Descomposició endògena



Tot i que l'objectiu principal del sistema de depuració consisteix en eliminar la matèria orgànica present en les aigües, en els darrers anys les normatives han posat una èmfasi

especial en la millora dels tractaments a l'hora de degradar altres constituents de l'aigua com són el nitrogen i el fòsfor. El control adequat d'aquests compostos és molt important ja que la seva presència en quantitats excessives provoca fenòmens perjudicials en els sistemes aquàtics. Els efectes principals de l'excessiva acumulació de nitrogen en aigües superficials i subterrànies són:

- Disminució de l'oxigen dissolt degut a la nitrificació: un sistema de depuració que només elimini matèria orgànica i no degradi el nitrogen pot provocar una demanda d'oxigen superior en les aigües a les quals s'aboca el seu efluent. Si les aigües superficials receptores de l'efluent presenten les condicions ambientals necessàries (població de nitrificants, temperatura, pH i capacitat de tampó del medi) s'hi produeix la nitrificació, comportant el consum de l'oxigen dissolt necessari per la subsistència dels organismes aerobis que habiten en el medi.
- Bioestimulació del creixement d'algues i plantes en aigües superficials: aquest fenomen es coneix més com a Eutrofització i consisteix en el creixement excessiu de plantes i/o algues produït per la sobrefertilització de rius, llacs i estuaris. Les plantes, per créixer de manera normal, necessiten macronutrients (nitrogen i fòsfor) diòxid de carboni i energia solar, sent el nitrogen i el fòsfor els factors limitants del procés. Una concentració excessiva de nitrogen provoca un creixement vegetal desmesurat que causa problemes de males olors per descomposició de les plantes, disminueix la concentració d'oxigen dissolt, i dificulta la respiració dels peixos i altres animals aquàtics. Els abocaments d'aquest tipus s'han de tractar mitjançant sistemes de depuració o altres mètodes per reduir al concentració de nutrients (Harremoes, 1998b).
- Toxicitat de l'amoníac: les concentracions altes de nitrogen amoniacal produeixen efectes tòxics en les peixos i altres animals aquàtics. A l'aigua, les formes d'amoníac i amoni ionitzat es troben en equilibri segons la relació estequiomètrica següent:



Les condicions de pH i temperatura del medi determinen el desplaçament de l'equilibri i per tant, la forma en la qual trobarem el nitrogen en el medi, sent la ionitzada la que té els efectes més nocius en els organismes.

- Salut pública: les formes oxidades del nitrogen (els nitrats i nitrits) poden crear problemes de salut pública relacionats principalment amb malalties com la cianosi infantil i la carcinogènesi. Es considera que una concentració superior a 10 mg/L de N-NO_3^- resulta potencialment perillosa per la salut humana ja que, epidemiològicament s'ha demostrat que un consum de nitrats és un factor de risc que contribueix en l'aparició de càncers d'estómac. Quan el nitrat es redueix, cosa que pot succeir a la saliva o a l'estómac humà, el nitrit pot arribar fins a la sang on té la capacitat d'oxidar el Ferro de la hemoglobina de Fe^{2+} a Fe^{3+} , afectant el transport d'oxigen en el cos humà.
- Reutilització d'aigües residuals: fins fa poc temps l'objectiu principal de la recuperació d'aigües residuals era reduir la contaminació per tornar-la al corrent original, tot i que actualment es van introduint estratègies de reutilització per a altres recursos com el rec agrícola i de zones verdes urbanes, o la potabilització. D'aquesta manera, cal aplicar tractaments terciaris per eliminar completament el nitrogen i poder destinar les aigües depurades a aquests usos, especialment si es vol utilitzar l'aigua tractada pel consum humà. Si bé en la potabilització és primordial l'eliminació completa del nitrogen, el nivell de depuració no caldrà que sigui màxim si l'aigua es vol reutilitzar en agricultura; fins i tot amb concentracions mínimes d'amoni i nitrat aquesta aigua podrà ser destinada al regadiu de camps.

En aquest sentit la Unió Europea va presentar la Directiva 91/271/CEE de 21 de maig de 1991 (Diari oficial n°L135 de 30/05/1991 p. 004-0052) que planteja la necessitat d'eliminar el nitrogen i el fòsfor de les aigües residuals i d'alguns sectors industrials, i la Directiva 98/15/CEE de 27 de febrer de 1998 (Diari oficial n°L067 de 07/03/1998 p 0029-0030) per la qual es modifica l'anterior amb determinats requisits establerts en el

seu Annex I. Els límits d'abocament que estableixen les darreres directives són de 15 mg N-N_{total} /L i 2 mg P_{total} /L en poblacions d'entre 10 000 i 100 000 h.e., i de 10 mg N-N_{total} i 1 mg P_{total} /L en poblacions de més de 100 000 h.e. En els casos de localitats de menys de 2000 h.e. la llei especifica que s'ha de realitzar un tractament en funció de les característiques que presenti el medi receptor.

En funció de la configuració que presenta, una Edar del tipus de fangs actius pot arribar a aconseguir l'eliminació simultània del carboni i del nitrogen residual. Els fangs actius estan formats per una barreja de poblacions de microorganismes heterotròfics, responsables de la oxidació de la matèria orgànica, i microorganismes autotròfics, capaços d'oxidar l'amoniac de l'aigua residual, que actuen conjuntament sempre que trobin les condicions adequades per fer-ho (disponibilitat del seu aliment, presència suficient d'oxigen dissolt, pH, temperatura, ...). Així doncs, les múltiples configuracions que poden tenir els sistemes de fangs actius serveixen per adaptar les instal·lacions depuradores a les càrregues residuals que reben, i permeten aconseguir el màxim nivell de depuració amb els menors costos possibles.

1.1. Modelització dels sistemes de fangs actius

En els darrers anys l'aplicació de models matemàtics en el disseny i operació del procés de fangs actius ha experimentat una gran expansió. Les tècniques tradicionals de disseny a partir d'equacions més o menys empíriques o obtingudes a partir de models molt simples han desaparegut progressivament donant pas a nous mètodes de disseny basats en simulacions que resulten més eficaços. L'any 1987 va aparèixer el model de fangs actius N^o1 (ASM1, Henze *et al.*, 1987) que va suposar un pas endavant en la uniformització dels models existents fins aquell moment. ASM1 contempla tant els processos biològics d'oxidació de la matèria carbonosa com la nitrificació i la desnitrificació i es caracteritza per combinar encertadament el difícil equilibri entre la capacitat predictiva d'un model i la seva simplicitat. A més ASM1 presenta d'una manera clara les reaccions i les equacions del model en forma de matriu i introdueix una

nomenclatura fàcil d'utilitzar que ha fet que, avui en dia, ASM1 hagi esdevingut el model de referència en el camp de les eines orientades a la simulació dels processos de fangs actius. El model ASM1, que es presenta de manera detallada en el Capítol 3, destaca sobretot en primer lloc perquè ha creat un llenguatge comú pels investigadors dedicats a la modelització a partir de qual han tingut lloc nombroses discussions que han permès avançar en l'obtenció de models cada vegada més precisos, i en segon lloc, perquè ha permès orientar les prioritats de les investigacions en l'aprofundiment de la caracterització d'aigües residuals.

1.2. Calibració de models

Els models ASM1 i la seva evolució, ASM3, presenten un gran número de paràmetres cinètics i estequiomètrics que representen el comportament dels microorganismes dins el sistema. Així doncs, per garantir la correcta utilització dels models en el disseny i operació dels processos biològics és necessari caracteritzar de manera exacta els valors dels paràmetres i coeficients. Dur a terme aquesta tasca s'anomena Calibració i resulta de vital importància en el camp de la modelització matemàtica dels processos biològics. Com es veurà al llarg del present document, la investigació duta a terme en aquesta tesi s'orienta a la obtenció d'una metodologia per la estimació dels paràmetres més importants dels processos fangs actius. Actualment, els mètodes de calibració més utilitzats són els següents:

- Assaigs específics en reactor discontinu a partir dels quals es troben els valors de certs paràmetres del model utilitzat o fraccions de l'aigua residual (Henze, 1992; Ekama *et al.*, 1986).
- Ajust per simulació de resultats experimentals d'una planta que funciona en continu (De la Sota *et al.*, 1994).
- Ajust per simulació tant de resultats experimentals de planta en continu com d'assaigs en reactors discontinus (Larrea, 1999; Novak., 1994).

El model ASM1 s'ha mostrat molt eficaç a l'hora de reproduir el comportament dinàmic real de molts tipus de processos destinats a l'eliminació del nitrogen (Daigger i Nolasco, 1995). Això ha permès conèixer de manera més precisa els paràmetres cinètics i estequiomètrics que caracteritzen el fang i la seva influència en el model.

Un altre aspecte a tenir en compte en el disseny dels processos de depuració mitjançant tècniques de simulació consisteix en els valors dels paràmetres que es prenen per defecte. Els respectius documents ASM1 i ASM3 (Gujer *et al.*, 1999) inclouen els valors típics que se solen agafar per defecte, però donat que alguns d'aquests paràmetres tenen una forta sensibilitat a les condicions ambientals no s'han de considerar com a inamovibles sinó més aviat com una referència o punt de partida del procés de calibració.

Capítol 2. Processos Biològics de Depuració

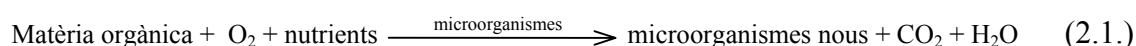
Capítol 2: Processos biològics de depuració

En aquest capítol es presenta el sistema de depuració d'aigües residuals de fangs actius, es descriu el procés i es mostren possibles configuracions per eliminar matèria orgànica. També es mostra el procés d'eliminació del nitrogen en les aigües residuals fent especial incidència en les reaccions de nitrificació i desnitrificació. Finalment trobem diferents dissenys que s'utilitzen en l'eliminació del nitrogen.

2.1. Eliminació de matèria orgànica: El procés de Fangs actius.

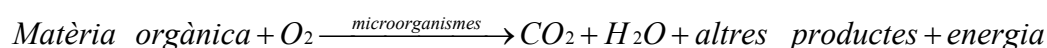
El procés de fangs actius és el tipus de tractament biològic més extès per la depuració d'aigües residuals urbanes. Els sistemes de fangs actius es basen en el cultiu d'una població de microorganismes formada per bacteris, protozous, metazous, fongs, etc. que degraden la matèria orgànica present en el medi mitjançant un aport d'oxigen (Benefield, 1980). La comunitat microbiana ha de tenir la capacitat d'assimilar la càrrega que rep de l'influent i al mateix temps ha de floccular correctament per tal que es pugui separar per decantació.

La reacció que té lloc en l'eliminació de la matèria orgànica biodegradable és la següent:



Aquesta equació inclou una sèrie de reaccions bioquímiques més complexes que es poden resumir en tres activitats principals:

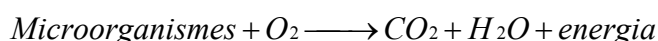
1. Oxidació: obtenció d'energia mitjançant la conversió de la matèria orgànica en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.



2. Síntesi: Conversió d'una part de la matèria orgànica en nova biomassa amb l'ajuda de l'energia obtinguda en l'oxidació.



3. Autooxidació: obtenció d'energia mitjançant la conversió d'alguns constituents cel·lulars en productes energèticament inferiors.



2.2. Descripció del procés de Fangs actius.

Els diferents tractaments aplicables als processos de depuració es classifiquen, de manera molt general, en pretractament, tractament primari, tractament secundari i tractament terciari. A la pràctica però, una planta depuradora normal consisteix en la combinació d'un tractament primari i un tractament secundari.

Pretractament.

El pretractament pot consistir en una sola operació o en la combinació de diferents operacions que se situen a la capçalera de la planta i que tenen la funció d'eliminar qualsevol material que pugui malmetre la maquinària de la planta o que pugui desestabilitzar el procés. En el pretractament s'eliminen fustes, branques, plàstics, pedres, greixos, olis, espumes... Els mètodes per eliminar aquests materials van des d'addicions químiques, preaeracions fins a reixes desarenadores i recollidores de flotants.

Tractament primari.

El tractament primari consisteix en l'eliminació de matèria en suspensió i flotant de l'aigua residual a partir d'operacions de separació física. En el tractament primari es pot arribar a eliminar fins al 60-75% dels sòlids en suspensió de l'influent i entre el 20-35% de la DBO₅ d'entrada (Grady *et al.*, 1999).

Tractament secundari.

El tractament secundari consisteix en un procés biològic en el qual s'elimina la matèria orgànica biodegradable de l'aigua residual que no s'ha pogut eliminar en el tractament primari. En el tractament secundari es posa en contacte una població mixta de microorganismes amb l'aigua residual fent que la biomassa consumeixi la matèria orgànica de l'aigua en presència d'oxigen segons l'expressió de l'equació 2.1. La població de microorganismes que degraden els contaminants pot ser de tipus cultiu lliure (sistema de fangs actius), de tipus cultiu fixe (filtre percolador, biodisc) o de tipus sistema híbrid (combinació de cultiu fixe i cultiu lliure). La població microbiana ha de tenir una bona capacitat de sedimentació per tal de poder separar posteriorment l'aigua depurada del fang produït.

Tractament terciari.

El tractament terciari s'utilitza principalment per reduir el contingut de nutrients de l'aigua (nitrogen i fòsfor). Com hem vist en el capítol anterior l'aplicació de les darreres normatives d'abocaments farà que moltes plantes hagin d'adaptar-se afegint tractaments terciaris per poder fer front a les noves exigències legals. Els tractaments terciaris també inclouen la desinfecció per eliminar patògens de l'aigua, i tractaments posteriors per afavorir la reutilització de l'aigua per usos secundaris com agrícoles, de procés ...

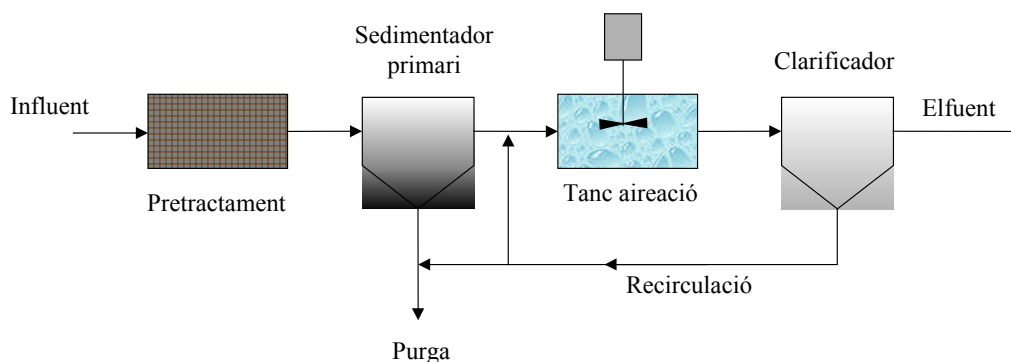


Figura 2.1. Esquema del procés biològic de depuració d'un sistema de fangs actius.

Els sistemes de fangs actius presenten 4 característiques comunes:

1. Utilitzen un barreja fang-floculant de microorganismes (licor mescla, biomassa en suspensió) per eliminar les partícules solubles i particulades de l'aigua residual influent.
2. Utilitzen la sedimentació per eliminar la biomassa en suspensió de l'aigua tractada, produint un efluent baix en sòlids en suspensió.
3. Els fangs sedimentats es recirculen des del clarificador fins al reactor biològic.
4. Els sòlids en excés es treuen del sistema per tal de mantenir controlat el temps de retenció dels fangs (SRT).

En la Figura 2.1. es presenta la configuració típica del sistema de fangs actius. El tractament secundari es dona en el tanc d'aeració, que és el reactor biològic on es troba la biomassa. Els tancs d'aeració consisteixen en grans dipòsits oberts amb un sistema d'aport d'oxigen i un sistema per mantenir els sòlids suspesos. La fondària d'un tanc depèn de les característiques de transferència d'oxigen/barreja del sistema. Normalment varien entre 3 i 7.5 metres, solen estar fets de ciment, acer o senzillament consten d'un forat en un terreny, folrat, amb una capa de material impermeable aïllant cosa que fa que hi hagi una gran varietat de configuracions possibles. En general en els reactors biològics s'utilitza un mateix sistema per dur a terme l'aeració i l'agitació de manera simultània. Els dispositius més típics són els difusors d'aire (de bombolles fines o gruixudes), els airejadors mecànics fixes o de flotació (de velocitat alta o baixa), els airejadors de propulsió i els airejadors de turbines submergides. Quan el sistema d'aeració principal no permet assolir un nivell suficient de barreja dels sòlids en suspensió, se solen utilitzar sistemes auxiliars com hèlixs o turbines que ajuden a mantenir un nivell òptim de barreja aigua residual-biomassa.

El decantador, també anomenat clarificador secundari, té dues funcions:

1. Clarificació, que consisteix en eliminar els sòlids en suspensió produint un efluent clar.
2. Espessiment, que consisteix en la concentració dels sòlids sedimentats per tal de tornar-los al reactor biològic.

Existeixen molts tipus de decantadors diferents, tot i que els més utilitzats són els de forma circular i els de forma rectangular. Els decantadors tenen un sistema de recollida de l'efluent tractat (normalment per separació del sobrenadant), un sistema de recollida dels sòlids concentrats i un sistema de recollida dels sòlids que floten en la superfície de l'aigua.

La concentració de biomassa en el reactor biològic depèn de les característiques de l'aigua residual influent, del temps que l'aigua es troba dins del tanc d'aeració (Temps de residència hidràulic del bioreactor, TRH) i del temps que la biomassa està en contacte amb l'aigua residual (Temps de retenció dels fangs, SRT). El cabal de fangs concentrats que es recircula des del clarificador secundari fins al reactor biològic s'anomena Recirculació (R) i la seva concentració de sòlids en suspensió depèn de les condicions a les quals treballa el decantador secundari. Per tal de mantenir la concentració de sòlids desitjada en el reactor biològic, es pot eliminar una part dels sòlids del sistema mitjançant un corrent que s'anomena Purga (P).

Els avantatges principals dels processos de fangs actius es llisten a continuació:

1. Són sistemes que presenten una gran flexibilitat i fiabilitat a l'hora de produir efluent de gran qualitat.
2. Redueixen les concentracions de matèria orgànica soluble i eliminen les partícules en suspensió del cabal efluent degut a la capacitat de floculació de la biomassa.
3. Poden arribar a aconseguir la nitrificació i l'estabilització de partícules orgàniques insolubles presents en l'aigua residual, sempre que els temps de residència dels fangs en el sistema siguin suficientment llargs.
4. Les condicions de treball del procés es poden controlar fàcilment i es poden ajustar a un ampli rang de condicions de treball.
5. Són processos força resistents a les variacions sobtades de càrregues, tant orgàniques com hidràuliques.

Els inconvenients que presenten dels sistemes fangs actius són:

1. El control. El seu funcionament és relativament complicat i requereix la vigilància de personal qualificat i amb experiència.
2. La capacitat de resposta a canvis de les condicions pot ser lenta.
3. La inversió i els costos d'operació són força elevats.

Així doncs, per implementar amb èxit un sistema de fangs actius cal el compromís de suficient capital econòmic, capital d'operació i de recursos personals.

2.4. Factors que afecten l'eliminació de matèria orgànica.

En aquesta secció es presenten els principals factors que afecten l'eliminació de la matèria orgànica de l'aigua residual en els sistemes de fangs actius.

2.4.1. Formació del floc i creixement de filamentoses

Un sistema de fangs actius que funcioni correctament ha de produir una biomassa floculant que pugui sedimentar de manera ràpida i compacta. Individualment els bacteris són sòlids col·loïdals que no sedimenten en decantadors convencionals. Per això s'han de crear agregats de bacteris (per exemple, en forma de flocs). Un floc ideal ha de ser fort i compacte, que decanti ràpidament, produint un fang de recirculació dens i un efluent sobrenadant de gran qualitat.

En un sistema de fangs actius els problemes de sedimentació es deuen principalment a una floculació inadequada i/o relació incorrecta de bacteris formadors de flocs / bacteris filamentosos. La biofloculació incompleta provoca un creixement dispers fent que en l'aigua hi restin una gran proporció de bacteris de manera individual. Com que aquests no tenen la capacitat suficient de sedimentar són arrossegats amb el sobrenadant. Els flocs grossos decanten millor i formen un fang molt dens al final del decantador mentre que els flocs més petits poden ser arrossegats amb l'efluent. Quan hi ha una quantitat excessiva de bacteris filamentosos es produeix una situació de bulking. Els bacteris filamentosos fan que l'estructura del floc sigui més oberta, menys densa. La

menor densitat impedeix la sedimentació, disminueix la qualitat de l'efluent ja que els fangs s'hi escapen i dificulta el procés de recirculació en la planta degut a la poca concentració de sòlids que s'obté al final del clarificador (Grady, 1999).

2.4.2. Temps de retenció cel·lular

El temps de retenció cel·lular és un dels principals factors que condicionen el comportament d'un sistema de fangs actius. Evidentment, el temps de retenció dels fangs ha de ser com a mínim el temps necessari per aconseguir que es produeixi la floculació biològica. Generalment es recomana tenir un temps de retenció dels fangs superior a un mínim de 3 dies. De tota manera algunes plantes depuradores d'aigües residuals urbanes funcionen correctament amb temps de retenció d'1 dia (Eckelfelder et Grau, 1992). En la Taula 2.1. es llisten les característiques de la biomassa en funció del temps de retenció.

Taula 2.1. Característiques de la biomassa produïda en un Sistema de fangs actius de mescla completa segons Bisogni *et al.*,1971.

Temps retenció cel·lular (dies)	Característiques de la biomassa
0.25 – 2	Predomina el creixement dispers
2 – 9	Flòculs ben formats de densitat mitja o baixa
9-12	Flòculs molt ben formats i presència de partícules de baixa densitat que sembla que s'hagin arrancat d'altres flòculs més grans

2.4.3. Concentració de Sòlids en suspensió del licor mescla

Els sistemes de fangs actius poden funcionar dins d'un ampli rang de concentracions de sòlids en suspensió. De fet, el funcionament d'una planta no està directament relacionat amb la concentració de sòlids sinó més aviat amb la massa total de sòlids presents en el sistema. La concentració de sòlids en suspensió es determina en funció de les

interaccions entre bioreactor, decantador final i sistema de barreja i aeració. Els valors més típics són entre 2000 i 5000 mg SSV/L. Per tenir una biomassa que flocli correctament cal una concentració mínima de sòlids en suspensió. Si el sistema es troba per sota d'aquest valor la biofloculació no és la suficient, les partícules no queden atrapades en el floc i no es desenvolupen flocs que decantin correctament. En conseqüència, l'efluent és de molt baixa qualitat ja que surt molt tèrbol. El valor mínim de la concentració de sòlids es característic de cada procés en particular. Normalment oscil·la entre 500 i 1000 mg/L. Així doncs, les concentracions de sòlids en suspensió varien des de 500 fins a 5000 mg/L.

2.4.4. Oxigen dissolt

La concentració d'oxigen dissolt necessària en un reactor depèn de la càrrega de l'aigua residual influent i de la velocitat de consum d'oxigen en el tanc d'aeració. Normalment es recomana tenir una concentració de 2 mg/L com a mínim. De tota manera s'ha comprovat que alguns sistemes funcionen correctament amb concentracions d'oxigen dissolt inferiors, amb el conseqüent estalvi energètic que això comporta (Grady 1992).

2.4.5. Nutrients

La presència de nutrients és essencial per obtenir un creixement equilibrat de la biomassa. Una manca de nutrients pot afavorir el creixement de bacteris filamentosos. Els principals nutrients presents en les aigües residuals són el nitrogen i el fòsfor. En general les concentracions de nitrogen i fòsfor inorgànic que es necessiten són d'1 mg/L.

2.4.6. Temperatura

La temperatura afecta directament el rendiment dels sistemes de fangs actius degut a l'impacte que té en les taxes de reacció biològiques. La temperatura màxima a la que pot treballar un sistema de fangs actius és de 35 – 40°C. Aquesta correspon a la màxima

temperatura de creixement pels microorganismes mesofílics. També existeixen sistemes que treballen a temperatures superiors (45-50°C) en els quals es desenvolupen microorganismes termofílics amb capacitat de degradar compostos de l'aigua residual a altes temperatures. Aquestes característiques són importants a l'hora de tractar efluent industrial que tinguin una temperatura molt alta.

2.5. Eliminació del Nitrogen

Un sistema de fangs actius pot aconseguir eliminar el nitrogen de les aigües residuals si s'hi s'apliquen els paràmetres de funcionament adequats com el temps de retenció dels fangs suficientment elevat, concentracions d'oxigen dissolt adients en cada moment, nivells de pH i temperatura convenients, disponibilitat de matèria orgànica, etc. El mètode més habitual d'eliminació del nitrogen és la combinació dels processos de nitrificació que permet oxidar l'amoni a nitrit i després a nitrat, i desnitrificació, que permet passar de nitrat a nitrogen gas. La reacció que es produeix es representa en la següent expressió.

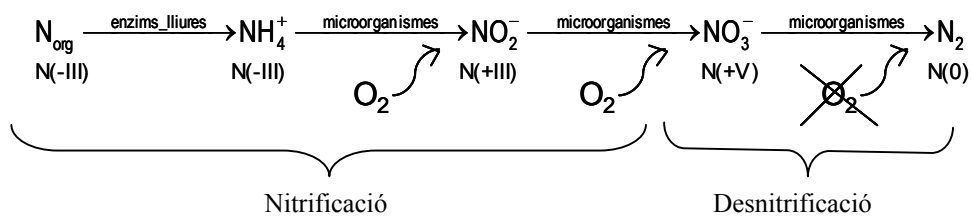


Figura 2.2. Degradació del Nitrogen en les aigües

2.5.1. Nitrificació

La nitrificació és un procés aerobi realitzat per microorganismes quimiolitotàutòtròfics que pertanyen a la família *Nitrobacteriaceae*. Aquesta família està dividida en dos grups: els amonioxidants i els nitritoxidants, que són de respiració aeròbia estricta. Obtenen l'energia de compostos reduïts del nitrogen (amoni i nitrit) i la seva font de carboni és el CO₂ dissolt en l'aigua que fixen mitjançant el cicle de Benson-Calvin (Madigan *et al.*, 1997). Una característica important de la família és que realitzen un

procés aerobi concertat de manera que el producte final dels amonioxidants és el substrat dels nitritoxidants. A la Taula 2.2. es presenten els gèneres bacterians dels grups amonioxidants i nitritoxidants de la família *Nitrobacteraceae*.

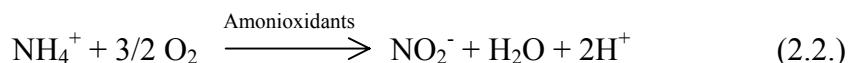
Taula 2.2. Gèneres bacterians dels grups amonioxidants i nitritoxidants

Amonioxidants	Nitritoxidants
<i>Nitrosomonas</i>	<i>Nitrobacter</i>
<i>Nitrosococcus</i>	<i>Nitrospina</i>
<i>Nitrosospira</i>	<i>Nitrococcus</i>
<i>Nitrosolobus</i>	<i>Nitrospira</i>
<i>Nitrosovibrio</i>	

La nitrificació la duen a terme una sèrie de microorganismes que oxiden l'amoni a nitrit i posteriorment a nitrat. Són microorganismes autòtrofs que utilitzen l'oxidació del nitrogen inorgànic per obtenir energia pel seu creixement. Els bacteris heteròtrofs obtenen la seva energia en la oxidació de matèria orgànica. Una altra característica dels autòtrofs és que utilitzen el carboni inorgànic (CO₂) per la síntesi cel·lular. Els Amonioxidants s'encarreguen d'oxidar l'amoni a nitrit i els Nitritoxidants completen l'oxidació del nitrit a nitrat. Així doncs la nitrificació és una reacció seqüencial.

Reaccions estequiomètriques

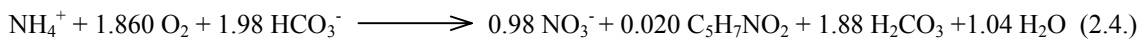
El primer pas és l'oxidació de l'amoni a nitrit per les bactèries amonioxidants. L'ió amoni i l'amoníac estan en equilibri en funció del pH. Els bacteris amonioxidants poden utilitzar-ne un o altre, encara que són capaços d'utilitzar més ràpidament l'amoníac (Gómez *et al.*, 1995).



El segon pas és l'oxidació del nitrit a nitrat per les bactèries nitritoxidants (Equació 2.3.).



En condicions d'estat estacionari aquestes dues reaccions estan en equilibri i la reacció global que s'obté és la descrita en l'equació 2.4.



Equació 2.4. Reacció global de nitrificació

En l'oxidació d'un mol d'amoni un 98% del nitrogen passa a formar part del nitrat produït i un 2% del nitrogen és assimilat en la matèria orgànica que constitueix els nous microorganismes.

En l'equació 2.3. es pot veure que són necessaris 1.86 mols d'oxigen per cada mol d'amoni oxidat, que es tradueix en una relació de 4.25 g d'oxigen per l'oxidació d'1g de N-NH₄⁺ (Henze *et al.*,1995).

El procés de nitrificació redueix l'alcalinitat de l'aigua. En les expressions (2.2.) i (2.3.) es pot veure que només el primer pas de la nitrificació és el que influeix en l'alcalinitat. Per cada mol de N-NH₄⁺ oxidat a N-NO₂⁻, aproximadament 2 mols de HCO₃⁻ són consumits. Si l'alcalinitat total assoleix valors per sota de 50 gCaCO₃/m³ llavors el pH pot disminuir a valors inferiors a 6 (Metcalf & Eddy, 1991). A valors baixos de pH disminueix significativament la velocitat de nitrificació.

Així doncs, el creixement dels bacteris nitrificants repercuteix poc en la quantitat de biomassa present en el procés de fangs actius, però tot i això té molta influència en els requeriments d'oxigen i alcalinitat.

Paràmetres que afecten la nitrificació

Els paràmetres que afecten a la nitrificació són els següents:

Edat dels fangs (SRT)

Els bacteris nitrificants tenen una cinètica de creixement més lenta que els microorganismes heteròtrofs. Així doncs el temps durant el qual el fang es troba a l'interior de sistema ha de ser suficientment elevat per permetre que es desenvolupin els microorganismes autòtrofs i per evitar que es rentin del reactor. La velocitat específica de creixement màxima dels bacteris autòtrofs ($\mu_{\max A}$) és gairebé un ordre de magnitud menor que pels heteròtrofs, suggerint que el temps de residència mínim dels nitrificants és un ordre de magnitud més elevat. Com a conseqüència poden ser rentats sota condicions en les que els heteròtrofs poden créixer lliurement. Grady *et al.*, (1999) proposen uns valors de velocitats específiques de creixement màxim de 0.77d^{-1} i 6.0d^{-1} pels autòtrofs i pels heteròtrofs, respectivament a 20°C . Nóvak *et al.*, (1994) proposen uns valors de velocitats específiques de creixement a 20°C de 1d^{-1} pels autòtrofs i 4d^{-1} pels heteròtrofs. De manera general tenim que quan les temperatures són baixes l'edat del fang pot ser de 12 a 21 dies mentre que a l'estiu només és de 8 a 10 dies.

Concentració d'oxigen dissolt (OD)

La nitrificació és un procés aerobi i per tant per tal d'eliminar totalment l'amoni s'ha de mantenir la concentració d'oxigen dissolt suficient en el reactor. Com s'ha vist en l'apartat anterior, segons l'equació 2.4., per eliminar un mol d'amoni es requereixen 1.86 mols d'oxigen cosa que equival a consumir 4.32 g d'oxigen per l'oxidació d'1g de N-NH_4^+ (Henze *et al.*, 1995). En termes de concentracions s'assumeix que valors d'entre 2-3 mg/L d'oxigen permeten eliminar completament l'amoni, tot i que experimentalment s'ha observat que una concentració de 0.5 mg/L d'oxigen dissolt pot ser suficient per dur a terme la nitrificació.

pH

Les bactèries nitrificants són especialment sensibles a variacions de pH, sobretot les *Nitrosomonas*. El pH pot tenir diversos efectes sobre el procés de nitrificació:

- Activació-desactivació de les bactèries nitrificants: causada per la unió dels ions H^+ i OH^- als grups àcids o bàsics dèbils dels enzims responsables del procés, bloquejant irreversiblement els punts actius. Existeix un pH òptim pel procés de nitrificació en l'interval 8,0-9,0. A pH 7,0 la velocitat de nitrificació és aproximadament el 50% de la velocitat a pH 8,0, existint una relació lineal en aquest interval (García and Fernandez-Polanco, 1996). Per sota de pH 6.3 s'ha observat que no es produeix nitrificació (Randall *et al.*, 1992).
- Efecte nutricional: relacionat amb la forma en què es pot trobar el carboni mineral, substrat bàsic dels microorganismes autòtrofs nitrificants, doncs l'equilibri químic ($CO_3^{2-} \leftrightarrow HCO_3^- \leftrightarrow CO_2$) és funció del pH. D'aquesta manera per valors baixos de pH la forma majoritària serà CO_2 fàcilment eliminable per desorció, cosa que pot portar a episodis d'escassetat de substrat. Per valors elevats de pH, el carboni mineral es trobarà principalment en forma de carbonats, en la seva majoria insolubles i difícilment assimilables.
- Inhibició per substàncies la concentració de les quals és funció del pH: amoníac lliure, àcid nítrós i metalls pesats.

Temperatura

En els processos biològics la temperatura és extremadament important. En augmentar la temperatura les reaccions químiques i enzimàtiques dins les cèl·lules es produeixen a major velocitat. No obstant en excedir una temperatura crítica es produeixen danys en els components cel·lulars (proteïnes, àcids nucleics, membrana). Així doncs, els organismes tenen una temperatura mínima, per sota de la qual no hi ha creixement, una temperatura òptima, en la qual el creixement és el més ràpid, i una temperatura màxima per sobre de la qual el creixement no és possible (Madigan, 1997). La influència de la temperatura en l'activitat dels bacteris queda reflectida en la seva velocitat específica màxima de creixement.

A la Figura 2.11. s'observa la influència de la temperatura sobre la velocitat específica de creixement dels microorganismes (μ_{\max}). Per temperatures entre 10 i 22°C s'aplica l'expressió (2.5.) per definir la influència de la temperatura en la velocitat específica màxima de creixement.

$$\mu_{\max}(T) = \mu_{\max}(20^{\circ}\text{C}) \cdot \theta^{(T-20)} \quad (2.5.)$$

on $\mu_{\max}(T)$ és la taxa de creixement màxima a una temperatura T qualsevol, $\mu_{\max}(20^{\circ}\text{C})$ a una temperatura determinada i θ és el coeficient de temperatura.

A la Figura 2.3. observem l'activitat dels nitrificants en funció de la temperatura. A temperatures altes (30-35°) la velocitat de creixement és constant. Entre 35 i 40°C comença a davallar cap a zero. A baixes temperatures l'activitat nitrificant disminueix molt mentre que el creixement òptim dels nitrificants es produeix al voltant de 28-36 °C.

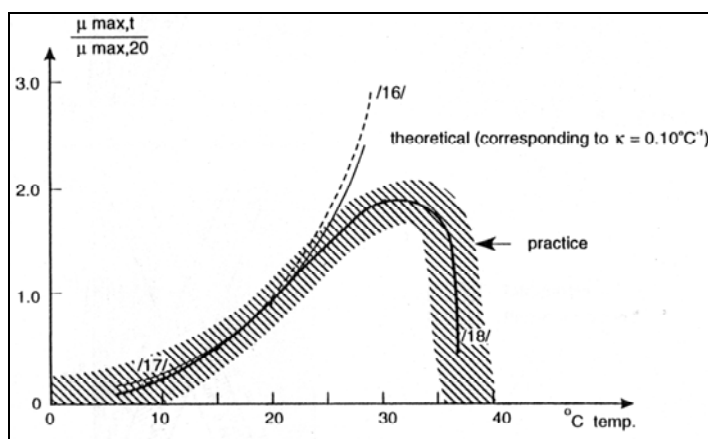


Figura 2.3. Efecte de la temperatura sobre la nitrificació (Henze, 1992)

A la Taula 2.3 es pot veure l'efecte de la temperatura sobre la $\mu_{\max A}$, és a dir, la velocitat específica màxima de creixement dels nitrificants quan no hi ha limitació degut al substrat per a sistemes de biomassa en suspensió.

Taula 2.3. Efecte de la temperatura sobre les velocitats específiques màximes de creixement dels nitrificants (Randall *et al.*, 1992)

μ_{\max} (d ⁻¹)	10°C	15°C	20°C
Dowing i Hopwood (1964)	0.29	0.47	0.77
Dowing <i>et al</i> (1964)	0.10	0.18	0.32
Hultman (1971)	0.23	0.34	0.50
Barnard (1975)	0.10	0.18	0.37
Painter i Loveless (1983)	0.12	0.18	0.26

Relació DBO/N

La relació entre la matèria orgànica i el nitrogen total de l'influent que s'expressa com a DQO/N determina la competència que s'estableix entre els microorganismes autòtrofs i heteròtrofs. Aquesta competència es produeix per la concentració d'oxigen dissolt en l'aigua. La degradació aeròbia de la matèria orgànica implica un aport energètic més important que no pas l'oxidació de l'amoni. Per tant el metabolisme que es produirà primer és l'oxidació de la matèria orgànica per part dels microorganismes heteròtrofs i si la concentració d'oxigen és suficientment elevada els microorganismes autòtrofs podran també realitzar la seva activitat. Dins el procés de nitrificació la concentració d'oxigen també determina la realització simultània dels dos processos de nitrificació o una seqüenciació realitzant primer la oxidació de l'amoni i posteriorment l'oxidació del nitrit (Dangcong *et al.*, 2000). A baixes concentracions d'oxigen els oxidadors de nitrit són inhibits (Hanaki *et al.*, 1990).

Tal com s'ha esmentat anteriorment els microorganismes heteròtrofs presenten valors de velocitat específica màxima de creixement superiors que els autòtrofs. Per això són capaços de desenvolupar la seva activitat en els bioreactors a temps de residència cel·lulars que provocarien el rentat dels autòtrofs i a baixes concentracions d'oxigen dissolt.

En la major part dels sistemes de tractament aerobi hi ha presents els microorganismes nitrificants, encara que el seu nombre sol ser limitat. S'ha observat una correlació entre

la capacitat nitrificadora de diferents processos de fangs actius i el quocient DBO_5/TKN . A la Taula 2.4. es presenta la relació entre la fracció de microorganismes nitrificants i la relació DBO_5/TKN . S'observa que en augmentar aquesta relació disminueix la fracció de bacteries nitrificants del medi i conseqüentment el procés de nitrificació perdrà eficàcia.

Taula 2.4. Relació entre la fracció d'organismes nitrificants i la relació DBO_5/TKN (Metcalf & Eddy, 1991)

DBO_5/TKN	Fracció nitrificants	DBO_5/TKN	Fracció nitrificants
0.5	0.35	5	0.054
1	0.21	6	0.043
2	0.12	7	0.037
3	0.083	8	0.033
4	0.064	9	0.029

La competència entre microorganismes ha estat clarament observada sobretot en sistemes amb biomassa immobilitzada. La relació DQO/N de l'influent provoca la competència en el creixement de les diferents poblacions microbianes i, conseqüentment, defineix la composició de la biopel·lícula. Això pot provocar la inhibició de la nitrificació a causa de la presència majoritària de microorganismes heteròtrofs i per problemes de difusió de l'oxigen en la biomassa immobilitzada. En augmentar la relació DQO/N es produeix un consum major de nitrogen per assimilació per part dels microorganismes heteròtrofs. En disminuir la relació DQO/N s'afavoreix l'activitat metabòlica dels nitrificants oxidant l'amoni per obtenir energia (Gutierrez, 2000).

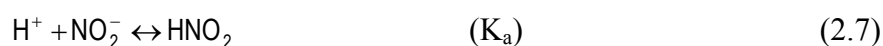
A la Taula 2.5. es presenta un recull de valors bibliogràfics de l'efecte de la relació DQO/N sobre la velocitat específica de nitrificació (V_{nitE}).

Taula 2.5. Valors de velocitat específica de nitrificació en funció de la relació DQO/N i de la temperatura. CN: càrrega amoniacal aplicada; VnitE: velocitat específica de nitrificació. *: Nitrogen en forma de NTK

DQO/N influent	Temp (°C)	C _N (mgN-NH ₄ ⁺ /L·d)	Vnit _E (mgN/mgSSV·d)	Referència
0	20	500-7500	0.49-0.70	Campos <i>et al.</i> (1999)
0.2	-	57*	0.6	Hutton i LaRocca (1975)
0.7	25	1285	0.17	Carrera (2001)
1	27	508*	0.16	Grupta i Sharma (1996)
1.5	28-32	Alta	0.14-0.18	Arnold <i>et al.</i> (2000)
3.7	25	243	0.04	Carrera (2001)
5	-	125-300	0.07	Palis i Irvine (1985)
(3-5)	-	Baixa	0.04	Yu <i>et al.</i> (1998)
4.5	20	20	0.01	Arsov <i>et al.</i> (1998)
8	-	97	0.014-0.026	Silverstein i Schroeder (1983)
8.5	-	11-58	0.072-0.16	Escaler (1997)
8.9	-	113	0.21-0.25	Alleman i Irvine (1980)
11	20	Baixa	0.06	Pavan <i>et al.</i> (1998)
58	-	Baixa	0.024	Hidaka (2002)

Concentració d'amoníac i àcid nítrós

Els bacteris nitrificants poden ser inhibits pel seu propi substrat. El NH₃ pot inhibir tant als *Nitrosomonas* com als *Nitrobacter* mentre que el HNO₂ només inhibeix als *Nitrobacter* (Henze, 1995). La concentració d'aquests dos compostos depèn dels equilibris en què es troben els ions amoni i nítrit, que estan íntimament lligats amb el pH i la temperatura del medi.



Les concentracions de N-NH₃ i N-HNO₂ poden calcular-se segons les expressions (2.6) i (2.7) (Anthonisen *et al.*, 1976). El pH influeix directament sobre els equilibris NH₄⁺/NH₃ i NO₂⁻/HNO₂, mentre que la temperatura afecta a la constant de dissociació

de l'amoniac (K_b), la constant d'equilibri de l'àcid nítrós (K_a) i el producte iònic de l'aigua (K_w).

$$[N-NH_3] = \frac{[N-NH_4^+] \cdot 10^{pH}}{\left(\frac{K_b}{K_w}\right) + 10^{pH}} \quad ; \quad [N-HNO_2] = \frac{[N-NO_2^-]}{K_a \cdot 10^{pH}} \quad (2.6 \text{ i } 2.7)$$

Els valors de les constants de dissociació es presenten a la Taula 2.6.

Taula 2.6. Constants de dissociació. (CRC, 1996)

Constant	Valor	Temperatura (°C)
K_b	$1.774 \cdot 10^{-5}$	25
K_a	$4.6 \cdot 10^{-4}$	12.5
K_w	$1 \cdot 10^{-14}$	25

El diagrama d'especiació del nitrogen realitzat per Anthonisen *et al.* (1976) mostrat a la Figura 2.4. considera inhibició de la nitrificació per substrat (NH_4 -N) i producte (NO_2 -N).

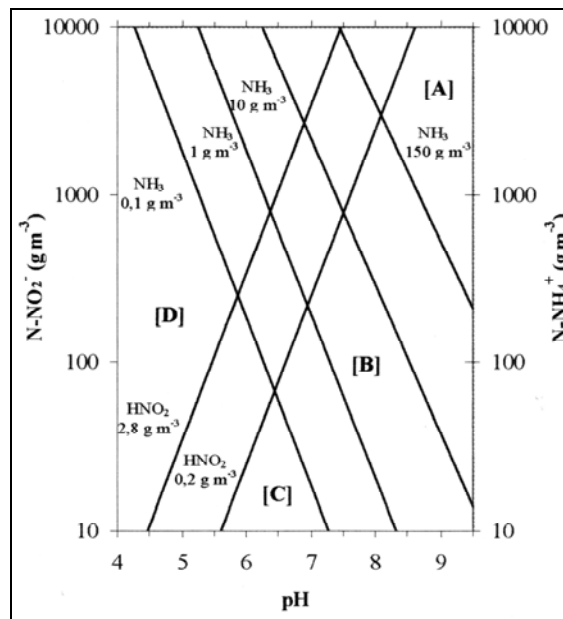


Figura 2.4. Diagrama d'especiació del nitrogen (Anthonisen *et al.*, 1976).

La zona (A) representa la regió en què la concentració d'amoni lliure és suficient per inhibir tant als *Nitrosomonas* com als *Nitrobacter* (concentracions superiors a 150 mg N-NH₃/L). En aquest cas l'amoni s'acumularia en el sistema. En la zona (B) només els *Nitrobacter* són inhibits i per tant s'acumularà el nitrit (concentracions superiors a 1 mg N-NH₃/L). En la zona (C), a concentracions d'amoni inferiors a 1 mg N-NH₃/L i d'àcid nítric inferiors a 2.8 mg HNO₂/L, no es produeix inhibició. La zona (D) representa la inhibició de *Nitrosomonas* i *Nitrobacter* per àcid nítric a concentracions superiors a 2.8 mg HNO₂/L.

2.5.2. Desnitricació

La Desnitricació consisteix en el procés de reducció desasimilatòria del nitrat en la qual els microorganismes utilitzen el nitrat com a acceptor terminal d'electrons. Les poblacions desnitrificants inclouen un gran nombre de gèneres anaeròbis facultatius, molts dels quals són responsables de l'eliminació de la matèria orgànica en les regions aeròbies dels sistemes de depuració.

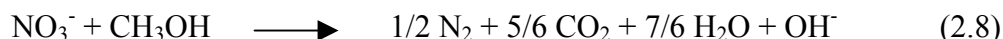
La desnitricació consisteix en el segon pas de l'eliminació total de nitrogen present en una aigua residual. La realitzen els microorganismes heteròtrofs en condicions anòxiques, en les quals substitueixen l'oxigen per nitrat com acceptor d'electrons per portar a terme l'oxidació de la matèria orgànica.

La reducció del nitrat a nitrogen molecular s'efectua en els següents passos:



Reaccions estequiomètriques

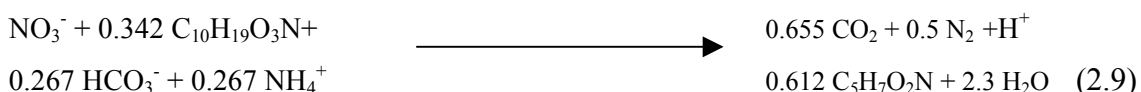
La desnitricació implica l'oxidació de diferents substrats orgànics de l'aigua residual utilitzant el NO₃⁻ com a acceptor d'electrons en comptes de l'O₂. Considerant el metanol com a font de carboni, la reacció que produeix es descriu en la següent expressió:



Partint de l'equació 2.8. tenim que per reduir un mol de NO_3^- es requereix 1 mol de Metanol. Expressant la relació estequiomètrica en massa s'obté es consumeixen 1.9 grams de Metanol per cada gram de NO_3^- que es redueix. Segons EPA (1993) 1.9 g de Metanol equivalen a una DQO de 2.86.

A la desnitrificació es produeix alcalinitat en forma de OH^- , compensant parcialment les pèrdues que provoca la nitrificació.

Si substituïm a l'equació 2.8. el Metanol per la composició mitjana de la matèria orgànica de l'aigua residual ($\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$) la reacció que s'obté és la següent:



A l'equació 2.9. s'inclou la síntesi de microorganismes heteròtrofs, utilitzant l'aigua residual com a font de carboni i s'observa com l'amoní del 1r terme és utilitzat pels desnitrificants en la biosíntesi de les seves estructures cel·lulars.

Segons EPA (1993), a partir de la estequiometria de l'equació 2.9., per cada gram de N- NO_3^- que es redueix a nitrogen gas es recupera l'equivalent a 2.86 grams d'oxigen i 3.0 grams d'alcalinitat en forma de CaCO_3 . A més, per cada gram matèria orgànica en forma de DQO que es consumeix es produeixen 0.4 grams de SSV en forma de biomassa heterotròfica (Metcalf & Eddy, 1991).

Paràmetres que afecten la desnitrificació

El paràmetres que influencien la desnitrificació són els següents:

Concentració d'oxigen dissolt

L'oxigen dissolt actua inhibint la reducció del nitrat ja que la seva presència en l'aigua fa que els enzims nitrat-reductases, responsables de la transformació del NO_3^- a NO_2^- , puguin realitzar la seva funció. Normalment es considera que la nitrificació es duu a terme en concentracions inferiors a 0.5 mg/L d'oxigen dissolt en l'aigua, tot i que una concentració de 0.2 mg/L és suficient per inhibir completament la capacitat desnitrificant del gènere *Pseudomonas* (Terai and Mori, 1975)

Concentració de Carboni

La reducció del nitrat com a acceptor d'electrons necessita una font d'electrons que és la matèria orgànica present en l'aigua residual (veure Equació 2.8 i 2.9). La matèria orgànica present en l'aigua residual ha de ser fàcilment biodegradable i té tres possibles orígens diferents:

1. Matèria orgànica que es troba de manera natural en l'aigua residual que es vol depurar.
2. Matèria orgànica produïda en el procés de mort de la biomassa quan es troba en condicions endògenes, o sigui manca de substrat pel seu creixement.
3. Matèria orgànica producte d'addicions externes de compostos com metanol o acetat.

És important tenir una bona relació de carboni/nitrogen i una font de carboni fàcilment degradable.

Temperatura

Com hem vist en l'apartat 2.5.1. i 2.4.6 quan augmenta la temperatura del licor mescla les reaccions químiques i enzimàtiques dins les cèl·lules es produeixen a major velocitat. No obstant si sobrepassem una temperatura crítica es produeixen danys en els components cel·lulars (proteïnes, àcids nucleics, membrana). La temperatura de l'aigua pot afectar significativament la velocitat d'eliminació de nitrat. El valor de temperatura òptim per desnitrificar se situa als 28°C. disminuint ràpidament l'activitat desnitrificant a partir d'aquest punt.

pH

El procés de desnitrificació consumeix protons i per tant, pot provocar un augment del pH del medi si aquest no està ben tamponat. El rang òptim de pH per la desnitrificació és de 7.0 a 9.0. En els sistemes de biomassa en suspensió, fora de l'interval de pH [6.1 , 7.9], la velocitat de desnitrificació baixa per sota del 80% del seu valor màxim. El pH òptim es troba entre 6.5 i 7.5 (Benefield i Randall, 1980).

Capítol 3. Models de Fangs Actius

Capítol 3: Models de fangs actius

En aquest capítol es descriuen els models de simulació d'Estacions Depuradores d'Aigües Residuals existents. A partir d'un exemple simple s'introdueixen els conceptes bàsics de funcionament dels models de fangs actius. S'explica el model Activated Sludge Model N°1 ASM1 (variables d'estat, processos considerats en l'eliminació de matèria orgànica i el nitrogen) i la seva evolució en ASM3. Finalment s'introdueix el concepte de calibració i validació de models per comprovar la correlació de les simulacions amb el funcionament real i la simulació.

Tal com s'ha exposat en el capítol anterior els sistemes de fangs actius representen un dels mètodes més utilitzats en els tractaments biològics d'aigües residuals i que una planta depuradora pot aconseguir l'eliminació completa de la matèria orgànica present en l'aigua, i en funció del disseny i de les aplicacions específiques a les qual es sotmet, pot arribar a eliminar biològicament els compostos nitrogenats. En els darrers anys d'investigacions ha augmentat molt el coneixement sobre els diferents mecanismes dels processos biològics que tenen lloc en les estacions depuradores d'aigües residuals, cosa que ha permès representar aquests mecanismes en models que descriuen els processos de degradació en una planta de fangs actius. Existeixen nombrosos models de la interpretació de la depuració biològica d'aigües residuals però el més utilitzat i que generalment s'accepta com a estàndard en el camp de la modelització biològica de fangs actius és el model Activated Sludge Model N°1ASM1 (Henze *et al.*,1987). ASM1 que va ser proposat pel grup de modelització matemàtica de la International Water Association (IWA) i ha servit de base pel desenvolupament posterior de nous models que representen cada vegada de manera més precisa els processos que tenen lloc en la depuració biològica de les aigües residuals.

3.1. Model per una estació depuradora d'aigües residuals.

A l'hora d'elaborar correctament un model dels processos que tenen lloc en un sistema de fangs actius es proposa seguir una metodologia estandarditzada; Aquesta metodologia consisteix en primer lloc en determinar exactament les variables d'estat que intervenen en el sistema, en identificar els processos individuals que succeeixen entre les variables d'estat, en desenvolupar un sistema d'equacions que representi el sistema real a partir de la relació entre processos i variables d'estat i finalment en calibrar i validar els resultats obtinguts a partir del sistema d'equacions.

Les Variables d'Estat defineixen el sistema i són la concentració d'oxigen dissolt, la concentració de biomassa ... Els models únicament poden aportar informació a partir de les variables d'estat que li són pròpies.

Els processos consisteixen en les reaccions químiques, les cinètiques biològiques i els fluxos de matèria i/o energia que tenen lloc en el sistema que volem modelitzar i que relacionen les variables d'estat entre si, per exemple la disminució de la concentració d'oxigen dissolt en el reactor degut al consum de matèria orgànica.

Un cop definides les variables d'estat i els processos es determinen les expressions matemàtiques que descriuen el funcionament del sistema i que ens permeten obtenir el valor de les variables d'estat en funció del temps i de la variació de les condicions.

Per tal de mostrar aquest procés d'una manera simple, a continuació es presenta un exemple d'un model senzill de depuració en el qual es pretén ressaltar la metodologia de construcció del model i simplificar la complexitat del sistema. Els límits del sistema a modelitzar es mostren a la Figura 3.1. En concret es compta amb un reactor biològic seguit d'un decantador on hi ha una entrada d'aigua residual a tractar i dues sortides: l'aigua depurada i l'excés de biomassa o purga que cal extreure del sistema per mantenir la concentració de biomassa a l'interior del reactor (veure Capítol 2).

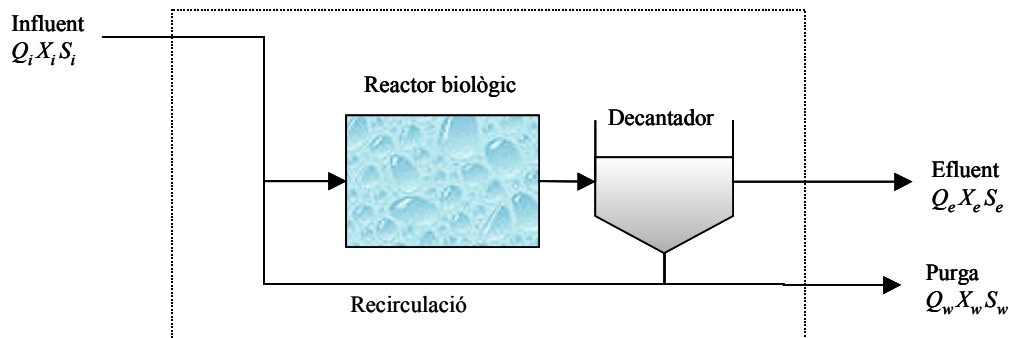


Figura 3.1. Definició dels límits del sistema a modelitzar

Per tal de simplificar la presentació del model es consideraran com a certes les següents hipòtesis:

1. No hi ha reacció biològica en el decantador secundari i els processos descrits només tenen lloc en l'interior del reactor biològic.
2. El reactor biològic és de mescla completa perfectament homogeneïtzat (RCTA)

En l'exemple només es tenen en compte dues variables d'estat que són la biomassa activa, que es representa amb el símbol X i s'expressa en gr. DQO/ m³, i el substrat o compost que consumeixen els microorganismes, que es representa amb el símbol S , les unitats del qual són també gr. DQO/m³.

Els canvis que es produeixen en l'interior del reactor es descriuen com una conseqüència dels processos de creixement de la biomassa, mort de la biomassa i consum de substrat durant el creixement. A continuació es presenten els processos:

Procés 1. Creixement de la biomassa.:

La velocitat de creixement de la biomassa es pot expressar segons la forma d'una cinètica de Monod:

$$v_{\text{creixement}} = \mu \cdot X$$

$$\mu = \mu_{\text{max}} \cdot \frac{S}{K_S + S} \quad (3.1.)$$

On: $v_{creixement}$, velocitat de creixement de la biomassa, gr. DQO $m^{-3} \cdot d^{-1}$
 μ , velocitat específica de creixement, d^{-1}
 X , concentració de biomassa gr. DQO m^{-3}
 μ_{max} , velocitat específica màxima de creixement, d^{-1}
 S , concentració de substrat, gr. DQO m^{-3}
 K_S , constant de saturació del substrat S, gr. DQO m^{-3}

Segons l'equació 3.1. el creixement de la biomassa és proporcional a la quantitat de biomassa present en el sistema (X). La constant de proporcionalitat s'expressa com la velocitat específica de creixement (μ). μ està acotada per 0 (si no hi ha substrat, $S = 0$) i per la velocitat màxima de creixement μ_{max} .

Procés 2. Mort de la biomassa:

La concentració de biomassa present en el sistema disminueix degut al procés de mort i la seva velocitat de desaparició es representa de forma proporcional a la quantitat de biomassa. La constant de proporcionalitat s'anomena constant de mort o de descomposició endògena i té valor negatiu degut a la disminució de biomassa a la que es refereix.

$$v_{mort} = -K_d \cdot X \quad (3.2.)$$

On v_{mort} , velocitat de mort de la biomassa, gr. DQO $\cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$
 K_d , constant endògena, d^{-1}
 X , concentració de biomassa, gr. DQO m^{-3}

Procés 3. Consum de substrat:

En l'exemple es considera que el consum de substrat té lloc únicament durant el procés de creixement de la biomassa. El creixement es considera proporcional a l'equació 3.1. a

partir de la definició del rendiment com la quantitat de biomassa formada per unitat de substrat consumit (Y , gr. X-DQO / gr. S-DQO) segons mostra l'equació 3.3.

$$v_{consumS} = -\frac{1}{Y} \cdot v_{creixement} = -\frac{1}{Y} \cdot \mu \cdot X = -\frac{1}{Y} \mu_{max} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot X \quad (3.3.)$$

- On,
- $v_{consumS}$, velocitat de consum de substrat, gr. DQO $m^{-3} d^{-1}$
 - Y , biomassa formada per substrat consumit, gr. X-DQO gr. S-DQO $^{-1}$
 - μ_{max} velocitat específica màxima de creixement, d^{-1}
 - S , concentració de substrat, gr. DQO m^{-3}
 - K_S , constant de saturació del substrat S , gr. DQO m^{-3}

Un cop plantejats els processos que es produeixen a l'interior del reactor, el desenvolupament del model s'efectua a partir de l'aplicació dels balanços individuals de matèria per cadascuna de les variables d'estat del sistema. L'equació general del balanç de matèria es presenta a continuació:

$$Entrada + Generació = Sortida + Acumulació \quad (3.4)$$

A partir de la Figura 3.1. s'identifiquen els termes d'Entrada i Sortida. L'Entrada consisteix en la quantitat de matèria que entra al sistema a través de l'influent, tant substrat com biomassa, i les sortides del sistema són dues: la quantitat de substrat i biomassa que s'expulsen pel cabal efluent i la quantitat de substrat i biomassa que surt per la purga. El terme d'acumulació consisteix en la variació que experimenten les variables d'estat dins el sistema i s'expressen com a la variació de biomassa o substrat al llarg del temps en tot el volum del reactor biològic. El terme de generació correspon a les variacions que afecten a les variables d'estat degut als processos considerats en el sistema. Els termes d'Entrada i Sortida es poden calcular fàcilment a partir dels cabals volumètrics diaris respectius ($m^3 d^{-1}$) i a partir de les concentracions de biomassa i substrat d'aquests cabals. El terme d'acumulació també es pot mesurar directament a

partir de dades analítiques de biomassa i substrat dutes a terme en el reactor biològic al llarg del temps. I finalment el procés de modelització del sistema es centra de manera específica en el terme de generació. Així doncs l'equació general del balanç de matèria aïllant en terme de generació és la següent

$$\text{Sortida} - \text{Entrada} + \text{Acumulació} = \text{Generació}; \text{ (gr. component } d^{-1}) \quad (3.4.)$$

En aquest punt es desenvolupen els balanços de matèria individuals per cadascuna de les variables d'estat considerades.

Balanç de matèria individual de la biomassa (X).

Entrada. En el terme d'entrada engloba el cabal d'aigua d'entrada a tractar i la concentració de biomassa present en aquest cabal.

$$Q_i \cdot X_i \text{ (gr. X-DQO } d^{-1})$$

Sortida. Corresponen als corrents d'aigua tractada i a l'excés de biomassa formada en el reactor que s'elimina en forma de purga

$$Q_e \cdot X_e + Q_w \cdot X_w \text{ (gr. X-DQO } d^{-1})$$

Acumulació. Consisteix en la variació de la biomassa a l'interior del sistema i s'expressa segons l'expressió:

$$V \cdot \frac{dX}{dt}; \text{ (gr. X-DQO } d^{-1})$$

Generació. El terme de generació correspon a les transformacions que experimenta la variable d'estat biomassa degut als processos considerats que l'afecten, que són el creixement i la mort.

$$V \cdot [v_{\text{creixement}} - v_{\text{mort}}] = V \cdot \left[\mu_{\text{max}} \cdot \frac{S}{K_s + S} - K_d \right] \cdot X ; \text{ (gr. X-DQO d}^{-1}\text{)}$$

Un cop determinats individualment els termes es substitueixen en l'equació del balanç individual de matèria per la biomassa i s'obté l'expressió que representa el comportament de la biomassa en el sistema estudiat:

$$[Q_e \cdot X_e + Q_w \cdot X_w] - Q_i \cdot X_i + V \cdot \frac{dX}{dt} = V \cdot \left[\mu_{\text{max}} \cdot \frac{S}{K_s + S} - K_d \right] \cdot X \quad (3.5.)$$

Balanç de matèria individual del substrat (S).

Entrada. De manera anàloga al balanç de biomassa, el terme d'entrada engloba el cabal d'aigua d'entrada a tractar i la concentració de substrat present en aquest cabal.

$$Q_i \cdot S_i \text{ (gr. S-DQO d}^{-1}\text{)}$$

Sortida. Corresponen a la concentració de substrat present en l'efluent d'aigua tractada i en l'excés de biomassa formada en el reactor que s'elimina en forma de purga

$$Q_e \cdot S_e + Q_w \cdot S_w \text{ (gr. S-DQO d}^{-1}\text{)}$$

Acumulació. Consisteix en la variació de la biomassa a l'interior del sistema i s'expressa segons l'expressió:

$$V \cdot \frac{dS}{dt}; \text{ (gr. S-DQO d}^{-1}\text{)}$$

Generació. Correspon a les transformacions que experimenta la variable d'estat substrat degut als processos considerats que l'afecten, que en el cas del substrat, és únicament el consum per part de creixement de la biomassa.

$$V \cdot v_{consumS} = -V \cdot \left[\frac{1}{Y} \cdot \mu_{max} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot X \right]; \text{ (gr. S-DQO d}^{-1}\text{)}$$

L'equació 3.6 representa l'evolució del substrat en el sistema estudiat:

$$[Q_e \cdot S_e + Q_w \cdot S_w] - Q_i \cdot S_i + V \cdot \frac{dS}{dt} = -V \cdot \frac{1}{Y} \cdot \mu_{max} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot X \quad (3.6.)$$

Les equacions 3.5. i 3.6. formen un sistema d'equacions diferencials on:

Q_i, Q_e i Q_w	cabals volumètrics d'aigua residual, depurada i purga de biomassa en excés respectivament, $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$.
V	Volum del reactor biològic, m^3 .
S_i, S_e i S_w	Concentracions de substrat en l'aigua residual, depurada i purga de biomassa en excés respectivament, gr. S-DQO m^{-3} .

X_i, X_e i X_w	Concentracions de biomassa en l'aigua residual, depurada i purga de biomassa en excés respectivament, gr. X-DQO m^{-3} .
S	Variable d'estat. Concentració de substrat en el reactor, gr. S-DQO m^{-3} .
X	Variabls d'estat. Concentració de biomassa en el reactor, gr. X-DQO m^{-3} .

La resolució del sistema d'equacions permet obtenir l'evolució temporal de les variables d'estat en funció de les condicions d'operació del sistema (cabals d'entrada, sortida, purga i concentració de biomassa dels cabals de purga i efluent).

3.2. Presentació dels Models. La matriu de Petersen

La matriu de Petersen és la forma més acceptada i utilitzada a l'hora de presentar un model. Consisteix en col·locar el model en una matriu per tal de facilitar la seva lectura i la posterior programació pel càlcul de simulacions. En la matriu de Petersen del nostre exemple no representem tot el model. En principi només es centra en els termes de Generació del balanç individual de matèria utilitzat en el desenvolupament del model (Eq. 3.4.) Els termes d'entrada, acumulació i sortida són molt fàcils de calcular. A la Taula 3.1. es mostra l'adaptació de la matriu de Petersen pel cas particular de modelització dels processos presentats en l'apartat 3.1.

Els processos es troben en les files de la matriu (creixement i mort), i les variables d'estat es col·loquen en les columnes (biomassa, substrat i oxigen dissolt). En la primera columna s'especifiquen els noms dels processos que es consideren. És important remarcar que en aquesta matriu només hi ha dos processos (creixement i mort de la biomassa). El tercer procés proposat (consum de substrat) és una resposta al procés de creixement i per tant no es considera com un procés individual. Les equacions

cinètiques de cadascun dels processos considerats es troben a la última columna de la matriu.

Taula 3.1. Matriu de Petersen pel model simplificat d'una EDAR

Variables d'estat → Processos	X (biomassa)	S (Substrat)	S _O (Oxigen)	Velocitat de reacció gr m ³ d ⁻¹
Creixement	+1	$-\frac{1}{Y}$	$-\frac{1-Y}{Y}$	$\mu_{max} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot X$
Mort	-1	-	-	$K_d \cdot X$
Paràmetres estequiomètrics	Biomassa expressada en forma de DQO	Substrat expressat en forma de DQO	Oxigen expressat en forma de DQO negativa	Paràmetres cinètics
Y, rendiment	(gr. X-DQO m ⁻³)	(gr. S-DQO m ⁻³)	(gr O-DQO m ⁻³)	μ_{max}, K_S, K_d, K_O

Observant la matriu per files veiem com en la primera fila es defineixen els processos, les variables d'estat i les velocitats de procés. La última fila es reserva per a la definició dels paràmetres estequiomètrics i cinètics. Aquesta presentació del model ajuda a identificar quins són els paràmetres cinètics (els que apareixen en la columna corresponent a les velocitats de reacció) i els estequiomètrics que es troben sota les columnes de cadascuna de les variables d'estat.

Com s'ha vist a l'apartat anterior, el terme que representa les equacions del model és la Generació, i per obtenir el terme de generació de cadascuna de les variables d'estat cal sumar el producte dels coeficients estequiomètrics que es troben sota la variable d'estat per la velocitat de reacció de la última columna.

3.3. Models de depuració biològica: Activated Sludge Model N°1 (ASM1)

El model que presentat a l'apartat anterior és una simplificació dels processos que es produeixen en la depuració biològica d'aigües residuals. En realitat hi ha altres variables

d'estat que tenen un paper molt important en la caracterització del sistema, com per exemple la concentració d'oxigen dissolt o els diferents tipus de substrats, ja que l'aigua residual no és completament uniforme (matèria orgànica fàcilment biodegradable, lentament biodegradable nitrogen amoniacal, nitrats, nitrits ...).

El model ASM1 proposa una descripció molt més precisa dels processos que tenen lloc en un reactor biològic de fangs actius d'una EDAR, ja que contempla la degradació tant de substrats orgànics diversos com les reaccions de nitrificació i desnitrificació. Com s'ha comentat a la introducció del capítol, ASM1 és el model més utilitzat i per tant en general s'accepta com a standard en el camp de la modelització biològica.

3.3.1. Variables d'estat d'ASM1

De la mateixa manera que en el model simplificat només consideraven dues variables d'estat, la composició heterogènia de les aigües residuals fa que per tenir una bona descripció del sistema es proposin més variables d'estat. Així doncs, per caracteritzar les variables d'estat que corresponen als diferents tipus de matèria orgànica ASM1 utilitza la Demanda Química d'Oxigen DQO perquè és un paràmetre fàcil de seguir i proporciona la relació entre electrons equivalents de substrat orgànic, biomassa i oxigen utilitzat. En ASM1 la DQO es subdivideix en funció de:

1. Solubilitat: la DQO total es divideix en components solubles (S) i components particulats (X).
2. Biodegradabilitat: a més la DQO es divideix en matèria orgànica no biodegradable i matèria orgànica biodegradable. La part no biodegradable és inert i passa a través del sistema sense canviar de forma. La matèria orgànica soluble inert (S_I) surt del sistema amb la mateixa concentració amb la que ha entrat. La matèria orgànica en suspensió inert (X_I) i la matèria orgànica producte de la mort cel·lular (X_P) entren a formar part del sistema i s'eliminen en el fang residual final.

3. Taxa de biodegradabilitat: la matèria orgànica biodegradable es divideix per una banda en substrat ràpidament biodegradable (S_S) i per altra en substrat lentament biodegradable (X_S). Cal tenir en compte que pot haver-hi matèria orgànica lentament biodegradable que també sigui soluble. S'assumeix que el substrat fàcilment biodegradable consisteix en molècules relativament simples que els organismes heterotròfics poden agafar directament per tal d'utilitzar-les en creixement de biomassa. I els substrat lentament biodegradable consisteix en molècules complexes que requereixen un trencament enzimàtic abans de ser absorbides per les cèl·lules.

4. Viabilitat: finalment tenim que la biomassa heterotròfica (X_{BH}) i la biomassa autotròfica (X_{BA}) es generen per creixement a partir del substrat fàcilment biodegradable (S_S) o per creixement a partir de nitrogen en forma d'amoni (S_{NH}). La biomassa que es perd pel procés de mort es converteix en X_P i X_S (mort-regeneració).

En resum, el balanç total de DQO en ASM1 es resumeix en l'equació 3.7 i s'il·lustra en la Figura 3.2.

$$DQO_{tot} = S_I + S_S + X_I + X_S + X_{BH} + X_{BA} + X_P \quad (3.7)$$

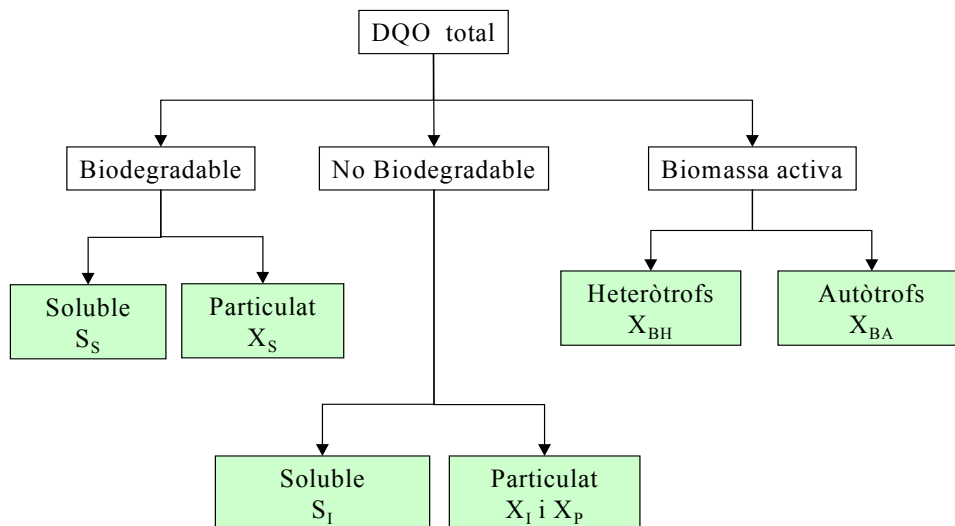


Figura 3.2. Variables d'estat de la matèria orgànica considerades en ASM1 (color gris)

Pel que respecta als compostos del Nitrogen s'apliquen els mateixos paràmetres que en la matèria orgànica per determinar el seu fraccionament:

1. Solubilitat: el nitrogen total es pot dividir en Nitrogen soluble (S) i nitrogen particulat (X).
2. Biodegradabilitat: el nitrogen es divideix en biodegradable i no biodegradable. El nitrogen orgànic particulat no biodegradable (X_{NI}) està associat amb la DQO particulada no biodegradable (X_I o X_P). S'assumeix que el nitrogen orgànic soluble no biodegradable (S_{NI}) és negligible i per tant no es troba incorporat en el model.
3. Taxa de biodegradabilitat: el nitrogen biodegradable es subdivideix en Nitrogen Amoniacal (S_{NH}), Nitrat + Nitrit (S_{NO}), Nitrogen Orgànic Soluble (S_{ND}) i Nitrogen Orgànic Particulat (X_{ND}). El Nitrogen Orgànic Particulat s'hidrolitza a Nitrogen Orgànic Soluble de manera paral·lela a la hidròlisi de la matèria orgànica lentament biodegradable (X_S) present en l'aigua residual de manera natural o produïda pel procés de mort de la biomassa. El procés d'amonificació converteix el nitrogen orgànic soluble en amoni. L'amoni és utilitzat com a font de nitrogen pel creixement de la biomassa (el paràmetre i_{XB} indica la quantitat de nitrogen incorporat per unitat de DQO). Finalment la conversió de l'amoni en nitrat (S_{NO}) la realitzen els autòtrofs. En ASM1 la nitrificació es considera com un sol procés unitari.

Així doncs tenim que ASM1 considera en total tretze variables d'estat diferents, que són les següents:

1. **S_i . Compostos solubles inerts** (gr DQO m^{-3}). És la matèria orgànica soluble que no pot degradar-se biològicament i que, per tant, no intervé en el procés biològic.
2. **S_s . Substrat ràpidament biodegradable** (gr DQO m^{-3}). Correspon a la matèria orgànica que utilitzen directament els microorganismes en el seu procés de creixement, tant en condicions aeròbies com anòxiques.

3. **X_i. Matèria particulada inert** (gr DQO m⁻³). Matèria orgànica en suspensió que no intervé en el procés de degradació biològica.
4. **X_S. Substrat lentament biodegradable** (gr DQO m⁻³). El substrat X_S es degrada biològicament després de passar per un procés d'hidròlisi, que el deixa disponible pels microorganismes.
5. **X_{bH}. Biomassa heterotròfica activa** (gr DQO m⁻³). Correspon a la biomassa amb la capacitat de transformar la matèria orgànica a diòxid de carboni en presència d'oxigen. En condicions anòxiques (sense oxigen i amb nitrats) és la responsable del procés de desnitrificació i converteix el nitrat en nitrogen gas.
6. **X_{bA}. Biomassa autotròfica activa** (gr DQO m⁻³). Coneguda com biomassa nitrificant, és la responsable de la nitrificació, procés d'oxidació de l'amoni a nitrat. Necessita la presència d'oxigen dissolt per produir-se i s'inactiva en condicions anòxiques.
7. **X_P. Compostos particulats resultants de la mort de la biomassa** (gr DQO m⁻³). Durant el procés de mort de la biomassa (heteròtrofa o autòtrofa) es produeix una part de matèria orgànica particulada que no es pot degradar biològicament.
8. **S_O. Oxigen dissolt** (gr O₂ m⁻³). És l'oxigen molecular en forma dissolta present a l'aigua.
9. **S_{NO}. Nitrogen oxidat o Nitrats i nitrits** (gr N-NO_x m⁻³). És el nitrogen en forma de nitrats i nitrits present a l'aigua. Pot venir de l'influent d'entrada o de la biomassa nitrificant. S'elimina per la desnitrificació duta a terme per la biomassa heteròtrofa en condicions anòxiques amb la presència de substrat ràpidament biodegradable.
10. **S_{NH}. Nitrogen amoniacal** (gr N-NH₄⁺ m⁻³) Amoni present en l'aigua residual. ASM1 considera l'amoni com un dels nutrients indispensables tant pel creixement heterotròfic com autotròfic. S'oxida a nitrits i a nitrats degut a la biomassa autotròfica en condicions aeròbiques.
11. **S_{ND}. Nitrogen orgànic soluble** (gr N- S_{ND} m⁻³). Correspon a les formes de nitrogen soluble que es converteixen en amoni per hidròlisis.

12. **X_{ND}. Nitrogen orgànic particulat** (gr N- X_{ND} m⁻³). El nitrogen orgànic particulat necessita el procés d'hidròlisi per convertir-se en nitrogen orgànic soluble abans de ser amonificat
13. **S_{alk}. Alcalinitat** (mol m⁻³). Durant la nitrificació es produeix un consum d'alcalinitat que provoca una baixada del pH de l'aigua. L'alcalinitat es modelitza com una variable d'estat i permet conèixer la possibilitat d'inhibició de la biomassa autotròfica.

El balanç total pels compostos de Nitrogen en ASM1 es resumeix en l'Equació 3.8 i es troba representat en la Figura 3.3.

$$N_{TOT} = S_{NH} + S_{ND} + S_{NO} + X_{ND} + X_{NI} + i_{XB} \cdot (X_{BH} + X_{BA}) + i_{XP} \cdot X_P \quad (3.8)$$

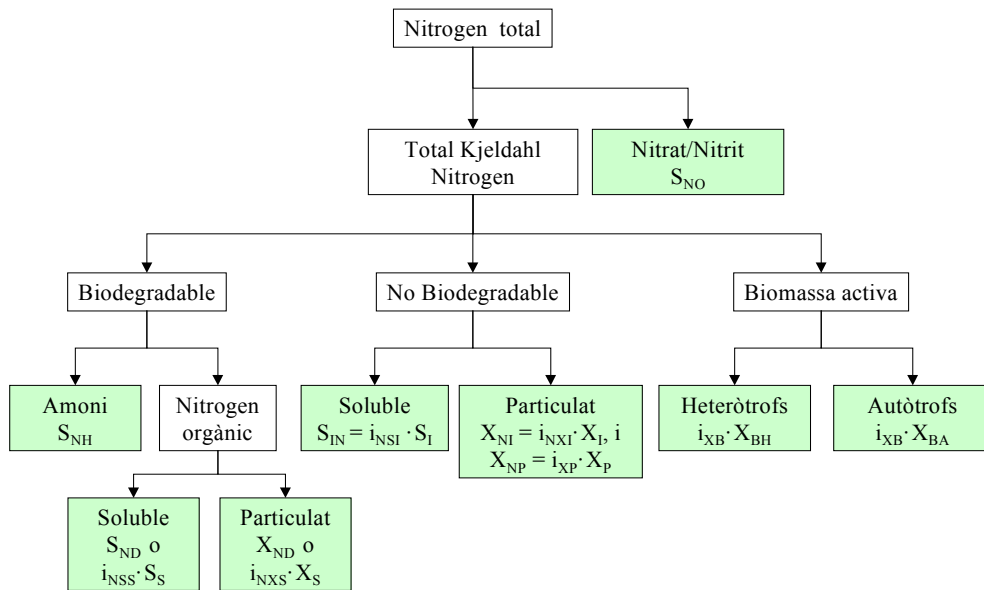


Figura 3.3. Variables d'estat del nitrogen considerades en ASM1 (color gris).

3.3.2. Processos de ASM1

Bàsicament, ASM1 contempla quatre processos principals:

- Creixement de la biomassa

- Mort de la biomassa
- Amonificació del nitrogen orgànic
- Hidròlisi del nitrogen orgànic particulat

En funció de la presència o absència d'oxigen dissolt els quatre processos principals d'ASM1 es subdivideixen en un total de vuit processos.

1. Creixement aerobi de la biomassa heterotròfica
2. Creixement anòxic de la biomassa heterotròfica (Desnitrificació)
3. Creixement aerobi de la biomassa autotròfica (Nitrificació)
4. Mort de la biomassa heterotròfica
5. Mort de la biomassa autotròfica
6. Amonificació del nitrogen orgànic soluble
7. Hidròlisi dels compostos orgànics
8. Hidròlisi del nitrogen orgànic

Creixement aerobi de la biomassa heterotròfica

El creixement en condicions aeròbiques és proporcional a la quantitat de biomassa present i s'esdevé a causa de la degradació de substrat soluble fàcilment biodegradable (S_s) que al mateix temps requereix un consum d'oxigen (S_o). Per descriure el creixement heterotròfic es considera una cinètica de Monod ja que les concentracions de S_s i S_o poden ser limitants pel creixement. L'equació 3.9. mostra la velocitat de creixement de la biomassa heterotròfica en condicions aeròbiques.

$$\mu_{\max H} \cdot \left(\frac{S_s}{K_s + S_s} \right) \cdot \left(\frac{S_o}{K_o + S_o} \right) \cdot X_{BH} \quad (3.9)$$

Creixement anòxic de la biomassa heterotròfica (Desnitrificació)

En situacions d'absència d'oxigen els microorganismes heteròtrofs són capaços d'utilitzar el Nitrat com a acceptor terminal d'electrons, amb S_S com a substrat, produint com a resultat biomassa i Nitrogen Gas. Per representar el creixement anòxic també s'utilitza una cinètica de Monod però multiplicada per un factor de correcció η_g (sempre inferior a 1), que representa el fet que en condicions anòxiques l'eliminació del substrat és més lenta que en condicions aeròbies. Això pot ser degut a una taxa de creixement inferior o a que en condicions d'anòxia només una fracció de la biomassa heterotròfica és capaç de desnitrificar. A més a més, el creixement anòxic es pot arribar a inhibir si hi ha oxigen dissolt en el medi, tal com s'expressa en el terme $K_{OH}/(K_{OH}+S_O)$. El coeficient K_{OH} té el mateix valor que tenia en la expressió del creixement aerobi. Així doncs, quan més baix sigui el creixement aerobi degut a la falta d'oxigen dissolt, més alt serà el creixement anòxic. L'expressió 3.10 representa el creixement de la biomassa heterotròfica en condicions anòxiques.

$$\mu_{\max H} \cdot \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \cdot \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_{OH}} \right) \cdot \left(\frac{S_O}{K_O + S_O} \right) \cdot \eta_g \cdot X_{BH} \quad (3.10)$$

Creixement aerobi de la biomassa autotròfica (Nitrificació)

El nitrogen en forma d'Amoni (S_{NH}) s'oxida a Nitrat produint biomassa autotròfica. A més una part del S_{NH} també s'incorpora en la biomassa cel·lular autotròfica. Igual que en els heterotròfics, S_{NH} i S_O poden limitar les velocitats del procés. La nitrificació afecta considerablement a l'alcalinitat del sistema. La velocitat de creixement de la biomassa autotròfica es mostra en l'expressió 3.11.

$$\mu_{\max A} \cdot \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \cdot \left(\frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \right) \cdot X_{BA} \quad (3.11)$$

Mort de la biomassa heterotròfica

El procés de mort de la biomassa es representa en la equació 3.12. en la qual la velocitat de desaparició depèn de la quantitat de biomassa i és proporcional a una constant, el valor de la qual varia en funció del concepte de mort que s'utilitzi. Per tal d'explicar les diferents reaccions que tenen lloc quan els microorganismes es moren ASM1 aplica el concepte de mort i regeneració de Dold (1980). El concepte tradicional de respiració endògena descriu com una fracció de massa d'organismes desapareix creant energia pel manteniment cel·lular. En el concepte de mort-regeneració l'oxigen no s'associa directament a la mort microbiana. S'assumeix que el concepte mort consisteix en l'alliberament de substrat lentament biodegradable que es transforma en substrat fàcilment biodegradable, que s'utilitza de nou per al creixement cel·lular. Així, el consum d'oxigen que normalment s'associava directament amb la mort, es calcula, com si passés indirectament, a partir del creixement de la nova biomassa que fa servir el substrat alliberat. De manera paral·lela, es produeix la conversió de nitrogen orgànic en amoni. S'ha de remarcar que la magnitud del coeficient de mort utilitzat en aquest punt de vista és diferent de l'utilitzat en el concepte de respiració endògena. En la respiració endògena, la pèrdua d'una unitat de biomassa (DQO) comporta la utilització d'una unitat d'oxigen menys la DQO inert particulada formada. En el model de mort-regeneració la pèrdua d'una unitat de biomassa (DQO) produeix la formació d'una unitat de DQO en forma de S_S menys la massa particulada inert formada. Quan s'utilitza aquesta S_S per la síntesi cel·lular només es necessita una fracció de la unitat d'oxigen dissolt que ve determinada pel coeficient estequiomètric del rendiment. Al seu torn, la massa cel·lular es va morint abans que la unitat d'oxigen sigui finalment eliminada. Així doncs resumint, per donar la mateixa quantitat d'oxigen utilitzat degut al procés de mort, la taxa de mort ha de ser més gran en el concepte de mort-regeneració que en el procés tradicional de respiració endògena. Això provoca un augment de la taxa de reciclatge de massa cel·lular, fent que en el model de mort-regeneració el creixement dels microorganismes sigui més gran.

$$b_H \cdot X_{BH} \tag{3.12}$$

Mort de la biomassa autotròfica

La mort dels microorganismes autòtrofs es produeix de la mateixa manera que la descrita pels heteròtrofs i es mostra en l'expressió 3.13. Depèn de la quantitat de biomassa nitrificant present i és proporcional a la constant de mort característica.

$$b_A \cdot X_{BA} \quad (3.13)$$

Amonificació del Nitrogen Orgànic Soluble (S_{ND})

El nitrogen orgànic soluble biodegradable (S_{ND}) es converteix en Nitrogen amoniacal (S_{NH}) a partir d'una cinètica de primer ordre que es mostra en l'equació 3.14. Els ions d'hidrogen consumits en aquesta conversió produeixen un canvi en l'alcalinitat.

$$k_O S_{ND} X_{BH} \quad (3.14)$$

Hidròlisi

El substrat lentament biodegradable (X_S) es trenca produint substrat fàcilment biodegradable (S_S). La degradació de la matèria lentament biodegradable sembla ser més important en els models de fangs actius perquè és el responsable principal dels perfils dels acceptors d'electrons reals (Dold, 1980). Aquest procés es modelitza basant-se en que les reaccions cinètiques d'hidròlisi només es donen en condicions aeròbies i anòxiques. Igual que la taxa de creixement, la taxa d'hidròlisi es redueix en condicions anòxiques. També s'hi aplica el factor de correcció η_h. La taxa és de primer ordre respecte la concentració de biomassa heterotròfica, però pot arribar a saturació si la quantitat de substrat atrapat presenta una proporció superior a la de biomassa.

$$k_H \frac{X_S / X_{BH}}{K_X + (X_S / X_{BH})} \cdot \left(\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right) + \eta_h \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_{OH}} \right) \cdot \left(\frac{S_O}{K_O + S_O} \right) \cdot X_{BH} \quad (3.15)$$

La Figura 3.4 representa el diagrama de fluxes que descriu les relacions entre les variables d'estat i els processos contemplats en ASM1.

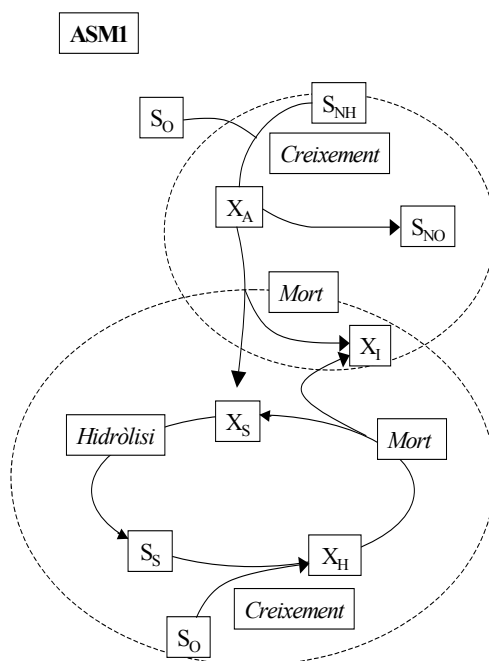


Figura 3.4. Diagrama de fluxes de la matèria orgànica d'ASM1

3.3.3. Consideracions de ASM1

El model intenta representar el més detalladament possible el que succeeix en un sistema real de fangs actius tot i la dificultat que això implica. En aquest aspecte el model ASM1 resulta ser molt complet i reproduïx raonablement un sistema de fangs actius encara que presenta una sèrie de restriccions que cal tenir en compte a l'hora d'interpretar els resultats que ens dona. A continuació es resumeixen les restriccions que afecten a ASM1 (Henze *et al.*, 1987)

- 1) Es considera que el sistema funciona a temperatura constant.
- 2) El pH és constant i és proper a la neutralitat. Se sap que el pH té influència en diversos paràmetres, però el limitat coneixement actual disponible dificulta expressar matemàticament aquestes possibles influències. Conseqüentment s'assumeix un pH constant. No obstant, la inclusió de la alcalinitat en el model hauria de permetre la detecció de problemes de pH.

- 3) En ASM1 no es donen consideracions de canvis en la naturalesa de la matèria orgànica en les diferents fraccions de l'aigua residual (per exemple, substrat fàcilment biodegradable). Per tant, s'assumeix que els paràmetres cinètics de les taxes són valors constants. Això significa que només es poden canviar les concentracions dels components de l'aigua residual mentre que el caràcter dels mateixos no.
- 4) No es consideren els efectes de la limitació de nutrients (Nitrogen i Fòsfor) en el creixement cel·lular. De tota manera en cas que es requerís, és fàcil afegir un terme de limitació en el model.
- 5) En la desnitrificació, els factors de correcció per (η_g i η_h) són constants i estan fixats per a un determinat tipus d'aigua residual, encara que aquests valors siguin dependents de la configuració del sistema.
- 6) ASM1 assumeix que els paràmetres de nitrificació són constants i que no poden ser inhibits per cap compost constituent de les aigües residuals.
- 7) La biomassa heterotròfica és homogènia i no experimenta canvis d'espècies al llarg del temps. Aquesta assumpció és inherent a l'assumpció de paràmetres cinètics constants. Això significa que qualsevol canvi en els gradients de concentració de substrat, configuració del reactor, etc. no estan considerats en la sedimentabilitat del fang.
- 8) S'assumeix que la captació de la matèria orgànica particulada en la biomassa es dóna de manera instantània.
- 9) L'hidròlisi, tant de la matèria orgànica com del nitrogen orgànic, es dóna simultàniament i en les mateixes velocitats.
- 10) El tipus d'acceptor d'electrons present no afecta la pèrdua de biomassa per mort.
- 11) El tipus d'acceptor d'electrons no afecta el rendiment de la biomassa heterotròfica.
- 12) ASM1 s'ha desenvolupat per tal de simular el tractament d'aigües residuals urbanes, i per tant es recomanable no aplicar-lo en sistemes on predomini la presència d'aigües residuals industrials.

Taula 3.2. Matriu de processos d'ASM1 (Henze *et al.*, 1987)

Components	i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Velocitat de reacció
Processos		S _i	S _s	X _i	X _s	X _{BH}	X _{BA}	X _P	S _O	S _{NO}	S _{NH}	S _{ND}	X _{ND}	S _{ALK}	
1 Creixement aeròbic dels heterotròfics			$-\frac{1}{Y_B}$			1			$-\frac{1-Y_B}{Y_B}$		$-i_{XB}$			$-\frac{i_{XB}}{14}$	$\mu_{maxH} \cdot \left(\frac{S_s}{K_s + S_s}\right) \cdot \left(\frac{S_O}{K_O + S_O}\right) \cdot X_{BH}$
2 Creixement anòxic dels heterotròfics			$\frac{1}{Y_B}$			1			$\frac{1-Y_H}{2.86Y_H}$		$-i_{XB}$			$\frac{1-Y_H}{14 \cdot 2.86Y_H}$ $-\frac{i_{XB}}{14}$	$\mu_{maxH} \cdot \left(\frac{S_s}{K_s + S_s}\right) \cdot \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_{OH}}\right) \cdot \left(\frac{S_O}{K_O + S_O}\right) \cdot \eta_g \cdot X_{BH}$
3 Creixement aeròbic dels autotròfics							1		$\frac{4.57 - Y_A}{Y_A}$	$\frac{1}{Y_A}$	$-i_{XB} - \frac{1}{Y_A}$			$-\frac{i_{XB}}{14} - \frac{1}{7Y_A}$	$\mu_{maxA} \cdot \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}}\right) \cdot \left(\frac{S_O}{K_{OA} + S_O}\right) \cdot X_{BA}$
4 Mort dels heterotròfics					$1-f_P$	-1		f_P					$\frac{i_{XP} - f_P i_{XP}}{f_P i_{XP}}$		$b_H \cdot X_{BH}$
5 Mort dels autotròfics					$1-f_P$			f_P					$\frac{i_{XP} - f_P i_{XP}}{f_P i_{XP}}$		$b_A \cdot X_{BA}$
6 Amonificació nitrogen orgànic soluble											1	-1		$\frac{1}{14}$	$k_O S_{ND} X_{BH}$
7 Hidròlisi dels compostos orgànics			1		-1										$k_H \frac{X_s/X_{BH}}{K_X + (X_s/X_{BH})} \cdot \left(\frac{S_O}{K_{OH} + S_O}\right) + \eta_h \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_{OH}}\right) \cdot \left(\frac{S_O}{K_O + S_O}\right) \cdot X_{BH}$
8 Hidròlisi del nitrogen orgànic												1	-1		$\rho_T (X_{ND}/X_S)$
		Matèria orgànica soluble inert [mg DQO/l]	Substrat fàcilment biodegradable [mg DQO/l]	Matèria orgànica particulada inert [mg DQO/l]	Substrat lentament biodegradable [mg DQO/l]	Biomassa heterotròfica activa [mg DQO/l]	Biomassa autotròfica activa [mg DQO/l]	Partícules mort de la biomassa [mg DQO/l]	Oxigen (DQO negativa) [mg DQO/l]	Nitrogen nitrat i nítrit [mg N/l]	Nitrogen NH ₄ ⁺ i NH ₃ [mg N/l]	Nitrogen orgànic soluble biodegradable [mg N/l]	Nitrogen orgànic particulat biodegradable [mg N/l]	Alcalinitat	

- 13) ASM1 no inclou processos que descriu el comportament en condicions anaeròbies. Les simulacions de sistemes amb grans volums de reactor anaerobi poden produir errors.
- 14) ASM1 no admet concentracions elevades de Nitrit.
- 15) ASM1 no està dissenyat per modelitzar sistemes de fangs actius que tinguin una càrrega molt alta o un temps de retenció del fang molt baix (SRT inferiors a 1 dia).

El model ASM1 es presenta en forma de matriu de Petersen (Henze *et al.* 1987). Molts dels conceptes utilitzats en l'ASM1 estan adaptats del model de fangs actius proposat per Dold (1980).

3.4. Activated Sludge Model No3 (ASM3)

El model de fangs actius N°3 consisteix en una evolució, en la qual es proposen modificacions del model original ASM1 d'acord amb les darreres descobertes en el camp de la modelització dels sistemes de fangs actius. Igual que ASM1, ASM3 es centra específicament en la descripció dels processos que tenen lloc en el reactor biològic d'una depuradora i es centra en avaluar algunes limitacions existents en ASM1. Aquestes limitacions, junt amb les experiències dutes a terme en l'aplicació de la primera versió del model, van poder ajudar a crear la següent llista de “defectes”:

- 1) ASM1 no inclou cap expressió que defineixi la limitació de l'alcalinitat i del nitrogen
- 2) ASM1 considera com a components del model el nitrogen biodegradable soluble i el nitrogen orgànic particulat. A vegades poden resultar difícils de mesurar i poden complicar el model de manera innecessària.
- 3) Les cinètiques d'amonificació no són fàcils de mesurar. Aquest procés sol ser molt ràpid i per tant no afecta significativament les prediccions del model.

- 4) ASM1 diferencia entre la matèria orgànica inert en suspensió present en l'influent i la matèria orgànica inert en suspensió produïda pels fangs actius. En realitat és impossible de distingir aquests dos components.
- 5) En els heteròtrofs la hidròlisi influencia d'una manera determinant les prediccions de consum d'oxigen i de desnitrificació. En realitat aquest procés inclou diferents processos que actuen junts com hidròlisi, lisi i l'emmagatzematge de substrats. Per tant la determinació de les cinètiques d'aquests processos combinats és bastant difícil de realitzar.
- 6) El concepte de mort-regeneració inclou la lisi i la hidròlisi del substrat alliberat, i per tant el creixement en aquest substrat. En realitat, la determinació del coeficient cinètic de mort-regeneració és bastant difícil.
- 7) En cas de tenir elevades concentracions de substrat orgànic fàcilment biodegradable es produeix l'emmagatzematge de poli-hidroxi-alcanoats, lípids o glicògen. En ASM1 no s'inclou aquest procés.
- 8) ASM1 no inclou la possibilitat de diferenciar entre taxa de mort dels nitrificants en condicions aeròbiques i en condicions anòxiques. Això pot portar problemes amb les prediccions de velocitats de nitrificació en reactors anaerobis de grans dimensions i quan el SRT és elevat.

La principal diferència entre ASM1 i ASM3 és la importància que pren el fenomen de l'emmagatzematge (*storage*) de polímers en les conversions dels heteròtrofs. El procés d'*storage* en condicions aeròbiques d'ASM3 descriu com el substrat fàcilment biodegradable (S_S) s'emmagatzema en forma de compostos interns cel·lulars (X_{STO}). Aquesta aproximació fa que la biomassa s'estructuri en diferents estructures intracel·lulars. L'energia necessària en aquest procés s'obté per respiració aeròbica. El productes acumulats s'utilitzen pel creixement cel·lular. ASM3 assumeix que tot S_S primer s'absorbeix i després s'acumula pel posterior creixement. Aquesta estructuració fa que no es consideri el creixement degut a substrat extern.

A més a més, substitueix el concepte de mort-regeneració pel de respiració endògena, molt més similar al que s'observa en fenòmens reals (La respiració endògena es pot trobar de manera senzilla amb un batch test molt simple). ASM3 permet també diferenciar entre mort en condicions aeròbiques i anòxiques.

En la Figura 3.7. podem observar la diferència entre els fluxos de matèria orgànica en ASM1 i ASM3. La primera cosa a destacar és que en ASM3 se separen els processos de conversió d'heteròtrofs i autòtrofs. En ASM1 els cicles de mort i regeneració dels dos tipus de microorganismes estaven fortament interrelacionats. El canvi amb el concepte de mort (i la introducció de l'*Storage*) significa que hi ha més "entrades" d'oxigen, que fan que, en alguns punts concrets, la caracterització i separació dels processos sigui més senzilla. En segon lloc, ASM3 posa una èmfasi especial des de la hidròlisi fins a l'*Storage* de la matèria orgànica. Això significa un canvi en l'enfocament de la caracterització de l'aigua residual ja que la diferenciació entre S_S i X_S a partir d'ara, es basarà en el procés d'*Storage* més que en el procés de creixement. ASM3 només considera hidròlisi de X_S en l'influent, cosa que determina que la taxa d'hidròlisi sigui molt menys important en el consum d'oxigen global.

3.4.1. Variables d'estat d'ASM3

Les variables d'estat que es consideren en ASM3 són les mateixes que en ASM1 exceptuant el X_{STO} . A continuació es llisten els components i processos d'ASM3 centrant-se en les diferències respecte al model ASM1. Els components orgànics d'ASM3 són bàsicament els mateixos que en ASM1 tot i que s'elimina la separació entre matèria orgànica inert en suspensió (X_I) i la matèria orgànica produïda en el procés de mort (X_P) i s'introdueix l'*Storage* (X_{STO}). El substrat S_S va a través de l'*storage* però continua sent bàsicament biodegradable.

L'equació 3.15. representa el balanç de matèria orgànica segons ASM3:

$$DQO_{tot} = S_I + S_S + X_I + X_S + X_H + X_A + X_{STO} \quad (3.16)$$

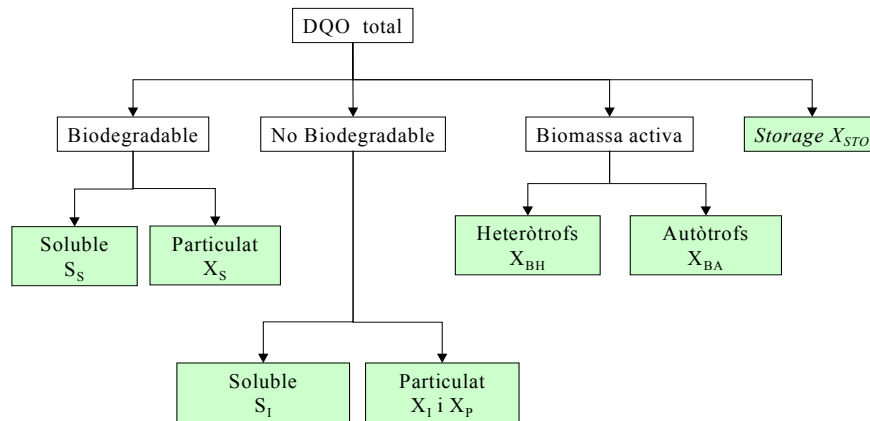


Figura 3.5. Variables d'estat de la matèria orgànica considerades en ASM3 (color gris). En cursiva, els components específics de ASM3

El balanç del nitrogen és relativament més senzill ja que no diferencia entre nitrogen orgànic soluble i particulat, i s'inclou el paràmetre de nitrogen gas (S_{N2}) cosa que permet tancar el balanç global. El nitrogen s'incorpora a S_I , S_S , X_I , X_S i la biomassa es defineix com una fracció d'aquests components que es consumeix o es produeix paral·lelament al consum de la fracció de matèria orgànica quan aquesta es degrada o es forma. En l'equació 3.16. s'expressa el balanç total del nitrogen en ASM3.

$$N_{TOT} = S_{NH} + S_{NO} + S_{N2} + i_{NSI} \cdot S_I + i_{SSI} \cdot S_S + i_{NXS} \cdot X_S + i_{NBM} \cdot (X_{BH} + X_{BA}) + i_{NXI} \cdot X_I \quad (3.17)$$

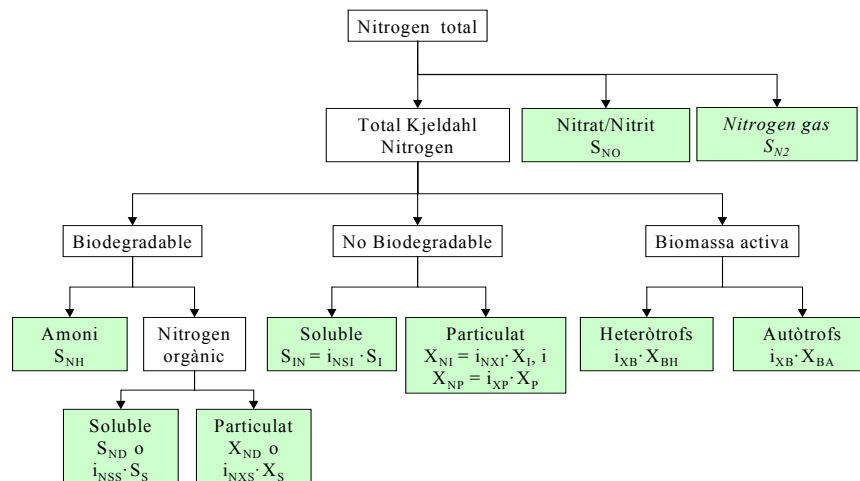


Figura 3.6. Components del nitrogen considerats en ASM3. En cursiva, els components específics de ASM3.

3.4.2. Processos d'ASM3

Els processos que contempla ASM3 també són quatre, amb unes lleugeres variacions respecte ASM1 (Gujer *et al.* 1999):

- *Storage* del substrat fàcilment biodegradable
- Creixement de la biomassa
- Mort de la biomassa
- Hidròlisi de la matèria orgànica particular

De la mateixa manera que en ASM1, en funció de la presència o absència d'oxigen dissolt els quatre processos principals es subdivideixen en un total de deu processos.

1. *Storage* del Substrat ràpidament biodegradable en condicions aeròbiques
2. *Storage* del Substrat ràpidament biodegradable en condicions anòxiques
3. Procés de mort d'autòtrofs tant en condicions aeròbiques com anòxiques
4. Respiració dels productes emmagatzemats en condicions aeròbiques i anòxiques
5. Hidròlisi
6. Creixement heterotròfic en condicions aeròbiques
7. Creixement heterotròfic en condicions anòxiques (Desnitrificació)

8. Creixement autotròfic en condicions aeròbiques (Nitrificació)
9. Procés de mort dels heteròtrofs en condicions aeròbiques
10. Procés de mort dels heteròtrofs en condicions anòxiques

***Storage* del Substrat ràpidament biodegradable en condicions aeròbiques**

Describeix l'emmagatzematge del substrat fàcilment biodegradable (S_S) en forma de X_{STO} consumint oxigen. S'assumeix que tot el S_S primer es transforma en material emmagatzemat dins les cèl·lules de biomassa per després ser utilitzat pel seu creixement. Tot i que encara no hi ha cap model disponible que pugui predir la separació de S_S en creixement i emmagatzematge, Gujer *et al.*, (1999) suggereixen aplicar dos coeficients de rendiment diferents. Un primer Y_{STO} més lent que s'aproxima

al emmagatzematge i un segon Y_H més alt, creixement que s'aproxima al creixement directe.

$$k_{STO} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H \quad (3.18)$$

Storage del Substrat ràpidament biodegradable en condicions anòxiques

Aquest procés és idèntic a l'*Storage* aeròbic, amb la única diferència que s'usa el nitrat en comptes de l'oxigen com a acceptor terminal d'electrons. Per indicar que només una part de la biomassa heterotròfica és capaç de dur a terme la desnitrificació s'aplica el factor de correcció η_{STO} tal com es pot observar en l'expressió 3.18.

$$k_{STO} \cdot \eta_{STO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H \quad (3.19)$$

Creixement heterotròfic en condicions aeròbiques

El creixement heterotròfic en condicions aeròbiques té lloc degut a la degradació del X_{STO} , el qual implica un consum d'oxigen (S_O) i la incorporació d'amoni (S_{NH}) en la biomassa, tal i com ja s'ha descrit en l'ASM1.

$$\mu_H \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{HCO}}{K_{HCO} + S_{HCO}} \cdot \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} \cdot X_H \quad (3.20)$$

Creixement heterotròfic en condicions anòxiques (Desnitrificació)

El creixement anòxic es produeix de manera similar que en el creixement aeròbic però la respiració es basa en la desnitrificació i s'aplica el factor de correcció η_{NO} per explicar les taxes inferiors en condicions anòxiques respecte a les aeròbiques

$$\mu_H \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{HCO}}{K_{HCO} + S_{HCO}} \cdot \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} \cdot X_H \quad (3.21)$$

Creixement autotròfic en condicions aeròbiques (Nitrificació)

Aquest procés es descriu de la mateixa manera que en ASM1

Procés de mort dels heteròtrofs en condicions aeròbiques

ASM3 descriu mitjançant la respiració endògena els requeriments energètics dels processos com la lisi, el manteniment cel·lular, etc. Aquests processos es duen a terme en cinètiques de primer ordre segons l'equació 3.22.

$$b_{H,O2} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot X_H \quad (3.22)$$

Procés de mort dels heteròtrofs en condicions anòxiques

ASM3 descriu la mort en condicions anòxiques de la mateixa manera que en condicions aeròbiques però substituint l'oxigen pels nitrats

$$b_{H,NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} X_H \quad (3.23.)$$

Procés de mort d'autòtrofs tant en condicions aeròbiques com anòxiques

El procés de mort dels autòtrofs es descriu de la mateixa manera que el procés de mort dels heteròtrofs.

Respiració dels productes emmagatzemats en condicions aeròbiques i anòxiques

La respiració dels productes emmagatzemats es produeix igual que la respiració endògena i implica que els productes de *Storage* disminueixen de manera proporcional a la biomassa.

$$b_{STO,O2} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot X_{STO} \quad (3.24)$$

$$b_{STO,NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot X_{STO} \quad (3.25)$$

Hidròlisi

L'hidròlisi és responsable del trencament del substrat soluble lentament biodegradable (X_S), i la seva conversió en fàcilment biodegradable (S_S). S'assumeix que la hidròlisi actua com a donador d'electrons independent, i que no té el paper predominant que tenia en ASM1, com s'ha mencionat anteriorment. La velocitat d'hidròlisi es presenta en l'expressió 3.26.

$$k_H \cdot \frac{X_S / X_H}{K_X + X_S / X_H} \cdot X_H \quad (3.26)$$

La Figura 3.7. presenta els diagrames de fluxos dels models ASM1 i ASM3 i es pot observar la diferent interpretació del concepte de mort-regeneració i mort endògena i de consum d'oxigen que proposen els dos models.

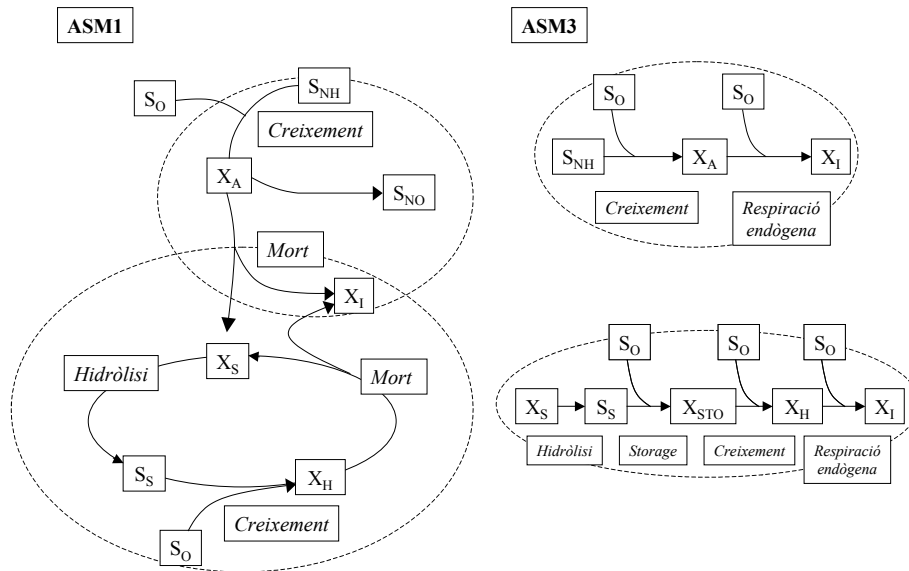


Figura 3.7. Diagrama de fluxos d'ASM1 i ASM3 (segons una modificació de Gujer *et al.*, 1999)

3.4.3. Consideracions d'ASM3

Finalment, els processos i les respectives velocitat de procés d'ASM3 es presenten en forma de matriu en les Taules 3.3 i 3.4 respectivament.

Taula 3.3. Taula de processos d'ASM3

j v	Component i > Procés expressat com a >	1 S _o O ₂	2 S _i DQO	3 S _s DQO	4 S _{NH} N	5 S _{N2} N	6 S _{NO} N	7 S _{HCO} Mols	8 X _i DQO	9 X _s DQO	10 X _H DQO	11 X _{STO} DQO	12 X _A DQO	13 X _{TS} TSS
1	Hidrolisi		0	1	0.01			0.001		-1				-0.75
Biomassa heterotròfics, desnitrificació														
2	Storage aerobic DQO	-0.15		-1	0.03			0.002				0.85		0.51
3	Storage anòxic DQO			-1	0.03	0.07	-0.07	0.007				0.80		0.48
4	Creixement aerobic	-0.60			-0.07			-0.005			1	-1.60		-0.06
5	Creix. anòxic (desnitrif)				-0.07	0.30	-0.30	0.016			1	-1.85		-0.21
6	Resp. endògena aeròbica	-0.80			0.066			0.005	0.20		-1			-0.75
7	Resp. endògena anòxica				0.066	0.28	-0.28	0.025	0.20		-1			-0.75
8	Resp. aeròbica de X _{STO}	-1										-1		-0.60
9	Resp. anòxica de X _{STO}					0.35	-0.35	0.025				-1		-0.60
Biomassa autotròfics, nitrificació														
10	Nitrificació	-18.04			-4.24		4.17	-0.600					1	0.90
11	Resp. endògena aeròbica	-0.80			0.066			0.005	0.20				-1	0.75
12	Resp. endògena anòxica				0.066	0.28	-0.28	0.025	0.20				-1	0.75
Composició de la matriu														
k Conservatius														
1	DQO g DQO	-1	1	1		-1.71	-4.57		1	1	1	1	1	
2	Nitrogen g N		0.01	0.03	1	1	1		0.02	0.04	0.07		0.07	
3	Càrrega iònica Mols+				1/14		-1/14	-1						
Observables														
4	TSS g TSS								0.75	0.75	0.90	0.60	0.90	

Taula 3.4. Velocitats de reacció d'ASM3

j	Processos	Velocitat de procés
1	Hidrolisi	$k_H \cdot \frac{X_s / X_H}{K_X + X_s / X_H} \cdot X_H$
Biomassa heterotròfics, desnitrificació		
2	Storage aerobic DQO	$k_{STO} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H$
3	Storage anòxic DQO	$k_{STO} \cdot \eta_{STO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H$
4	Creixement aerobic	$\mu_H \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{HCO}}{K_{HCO} + S_{HCO}} \cdot \frac{X_{STO} / X_H}{K_{STO} + X_{STO} / X_H} \cdot X_H$
5	Creixement anòxic (desnitrificació)	$\mu_H \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{HCO}}{K_{HCO} + S_{HCO}} \cdot \frac{X_{STO} / X_H}{K_{STO} + X_{STO} / X_H} \cdot X_H$
6	Respiració aeròbica endògena	$b_{H,O2} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot X_H$
7	Respiració anòxica endògena	$b_{H,NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot X_H$
8	Respiració aeròbica de X _{STO}	$b_{STO,O2} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot X_{STO}$ $b_{STO,O2} ? b_{H,O2}$
9	Respiració anòxica de X _{STO}	$b_{STO,NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot X_{STO}$ $b_{STO,O2} ? b_{H,NO}$
Biomassa autotròfics, nitrificació		
10	Nitrificació	$\mu_A \cdot \frac{S_O}{K_{A,O} + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{A,NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{HCO}}{K_{A,HCO} + S_{HCO}} \cdot X_A$
11	Respiració endògena aeròbica	$b_{A,O2} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot X_A$
12	Respiració endògena anòxica	$b_{A,NO} \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot X_A$

Per una descripció dels paràmetres estequiomètrics més completa cal veure Gujer *et al.*,(1999).

Les restriccions són les mateixes que afecten a ASM1 excepte en el cas 10, ja que segons ASM3 el tipus d'acceptor d'electrons té un efecte en la velocitat de mort de la biomassa mentre que ASM1 sosté el contrari.

3.5. Calibració de models

S'entén com a calibració l'adaptació del model per trobar uns certs paràmetres d'informació obtinguts a partir de l'anàlisi a gran escala de la planta depuradora que s'està estudiant. La calibració acurada del model implica un llarg període de temps. Tot i la publicació de l'ASM1, ja fa més d'una dècada, encara no s'ha desenvolupat un protocol complet de calibració de models que sigui universalment acceptat. En la literatura no ha sigut possible trobar un model de calibració complet i aquest fet és degut a diverses raons: és important d'adonar-se que l'objectiu de tenir un model construït determina molt el tipus d'aproximació amb la que es fa la calibració, dificultant al mateix temps la generalització (Henze *et al.* 1995). Sorprèn trobar poques referències que continguin detalls sobre l'aplicació de models de calibració, més encara tenint en compte l'amplia difusió i aplicació dels models de fangs actius. La majoria de vegades no s'especifica detalladament com s'ha calibrat un model si no que es centren més en les possibles aplicacions, per exemple situacions del procés o optimitzacions, etc. Així doncs, per obtenir una visió general de la informació sobre els procediments de calibració de models sovint s'han de col·lectar petits fragments de diferents fonts.

L'estimació de paràmetres consisteix en determinar els valors "òptims" dels paràmetres d'un model concret mitjançant dades mesurades. La idea bàsica de l'estimació de paràmetres es troba esquematitzada en la Figura 3.8. Inicialment s'ha de definir l'estructura del model (amb un nombre concret de paràmetres que s'ha d'estimar) i les dades experimentals de les que disposem. A més s'han de fer suposicions sobre les condicions inicials, per exemple concentracions, paràmetres, etc. La rutina d'estimació

de paràmetres consisteix bàsicament en minimitzar una funció objectiu, com per exemple podria definir-se com la suma dels errors mínims quadrats entre els resultats que dóna el model i les dades reals que tenim. Quan aquesta funció arriba a un mínim amb una determinada exactitud obtenim els paràmetres òptims.

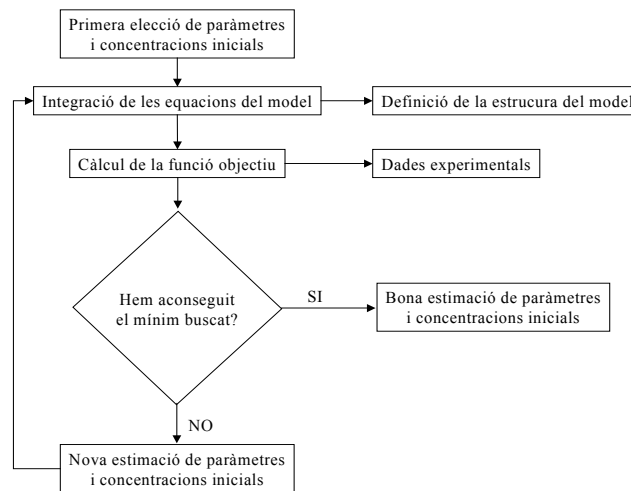


Figura 3.8. Il·lustració de la rutina d'estimació de paràmetres

L'estimació dels paràmetres es duu a terme mitjançant algorismes matemàtics específics de cerca. De tota manera, aplicar calibracions matemàtiques és més aviat incòmode, degut al gran nombre de paràmetres i a la naturalesa inidentificable d'alguns d'ells, que fan que la complexitat de la tècnica augmenti.

L'existència d'un buit d'informació respecte a la identificació dels paràmetres del model esdevé el principal problema per realitzar una bona calibració. La identificació, que és la capacitat d'obtenir una combinació de paràmetres única que defineix el comportament del sistema, es distingeix entre Identificació Teòrica i Identificació Pràctica. La identificació teòrica és una característica del model: intenta trobar, si és possible, uns valors únics pels paràmetres d'un determinat model considerant certs outputs seleccionats, i assumint que les mesures són ideals. La Identificació pràctica inclou la qualitat de les dades de les que es disposin. Així, si les dades experimentals no

són suficientment bones no es poden trobar paràmetres teòricament identificables. (Holmberg, 1982).

El problema principal que presenta la calibració de ASM1 és que es poden trobar més d'una combinació possible de paràmetres i de característiques de l'influent que donin una bona aproximació a les dades recollides experimentalment (Dupont and Sinkjaer, 1994; Kristensen *et al.* 1998). Això vol dir que existeixen incoherències, que poden ser tan d'origen pràctic com teòric.

Per calibrar el model d'ASM1 s'utilitza una rutina de treball d'aprenentatge per etapes: s'aplica una rutina automàtica d'optimització matemàtica canviant cada vegada uns quants paràmetres del model. Tot i això, no és aconsellable realitzar la calibració de models en la qual es canvien els valors dels paràmetres cinètics pel mètode de “prova i error” (Dupont and Sinkjaer, 1994; Kristensen *et al.* 1998). Per tant, és molt important recollir la major informació possible per tal d'emmarcar les calibracions en combinacions de paràmetres el més realistes possibles.

3.5.1. Informació per realitzar la calibració

La informació per tal de dur a terme amb èxit una calibració del model s'obté de diverses fonts diferents que es mostren a continuació:

1. Dades del sistema: volum de reactors, cabals d'entrada i capacitat d'aeració.
2. Dades de funcionament
 - 2.1. Valors o rangs de cabals, percentatges, influents, efluent, cabals de recirculació i purga.
 - 2.2. pH, temperatura i oxigen dissolt.
3. Caracterització del model hidràulic (traçadors).
4. Caracterització del model de sedimentació.
5. Caracterització del model biològic, ASM1

- 5.1. Concentracions de l'aigua residual, influent i efluent (també en els cabals intermitjos entre les diferents unitats de la planta depuradora) percentatges o trajectòries dinàmiques: per exemple SS, DQO, TKN, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, etc.
- 5.2. Composició del fang: SS, SSV, DQO, contingut en N i/o P.
- 5.3. Cinètiques de les reaccions: taxes de creixement o de mort.
- 5.4. Estequiometries de les reaccions: rendiments de la biomassa, etc.

La quantitat i qualitat d'informació necessària depèn de l'objectiu final del model. Si només es vol utilitzar el model de manera educativa (per exemple, per millorar el coneixement bàsic dels processos d'ASM1), per comparar alternatives de plantes que encara no estiguin construïdes o per altres situacions on només siguin necessàries comparacions de tipus qualitatiu, es poden utilitzar com a valors dels paràmetres els proposats per defecte per Henze *et al.*, (1987). Amb aquesta configuració pot obtenir una descripció raonable del procés, sempre que no s'apliqui en aigües residuals de tipus industrial (Henze *et al.*, 1998). Per contra, si l'objectiu de la modelització és avaluar i optimitzar el funcionament d'un procés, aleshores serà necessari tenir una descripció molt més acurada del procés estudiat. Alguns processos poden requerir una descripció molt més acurada que d'altres en funció de la finalitat de la calibració. Això succeeix quan s'intenta descriure plantes depuradores de processos industrials o la combinació industrial-municipal (Coen *et al.*, 1997). En ambdós casos, les característiques de l'aigua seran molt diferents respecte a una aigua residual de tipus urbà. La identificació de les cinètiques de nitrificació necessita una atenció especial ja que és un procés que sovint determina el bon funcionament d'una instal·lació depuradora. També és important fixar molt bé la disponibilitat de matèria orgànica fàcilment biodegradable, perquè condiciona el procés de desnitrificació i eliminació biològica del fòsfor (Coen *et al.* 1997).

Existeixen tres fonts principals d'informació per tal de recollir la informació necessària per una bona caracterització:

1. Valors per defecte que trobem en la bibliografia (p.e. Henze *et al.*1987)
2. Dades de planta
 - 2.1. Mitjanes o dades dinàmiques de campanyes específiques de mostreigs
 - 2.2. Balanços de matèria de tota la planta
 - 2.3. Dades on-line
 - 2.4. Mesures directes en els reactors per caracteritzar les dinàmiques dels processos (principalment en SBR,...)
3. Informació d'experiments de laboratori amb aigua residual i fangs actius de la planta que s'estigui estudiant

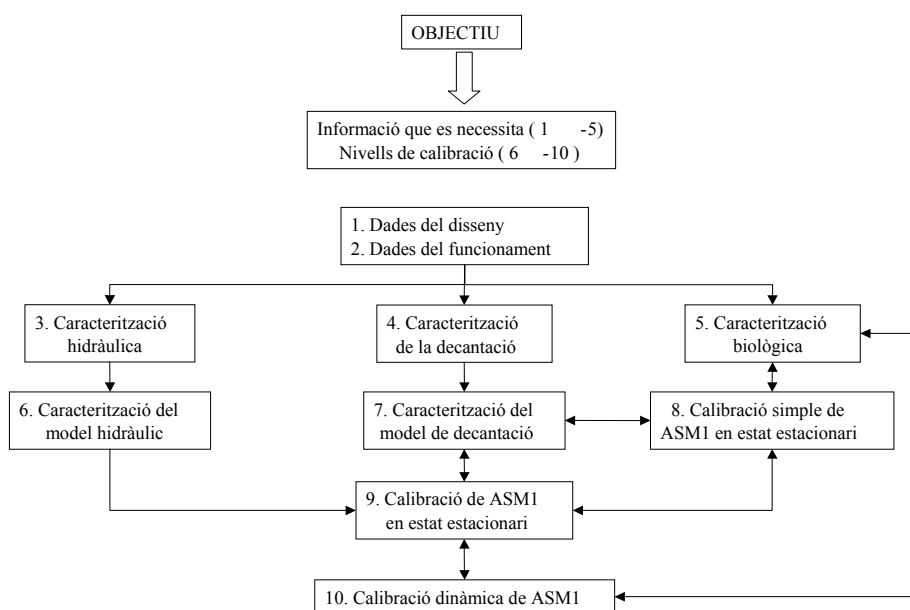


Figura 3.9. Visió general esquemàtica dels diferents passos del procés de calibració en un model de fangs actius.

3.5.2. Nivells de calibració

Els passos que van de l'1-5 en la Figura 3.9. indiquen la informació necessària per calibrar un model: disseny (1) i dades de funcionament (2). Per exemple les variacions de cabal i la càrrega són molt importants a l'hora de planejar una campanya de

caracterització general de la planta estudiada, que inclogui els processos hidràulics, la sedimentabilitat del fang i la caracterització biològica (Colprim., 1995). Els processos hidràulics (3) es caracteritzen mitjançant addicions de traçadors, que s'apliquen a tota la instal·lació (De Clerq *et al.*, 1999). La capacitat de sedimentació es troba mitjançant testos de sedimentació (Vandedhasselt *et al.*, 1999) i finalment, l'apartat biològic es caracteritza a partir de diferents fonts d'informació.

Els passos del 6-10 de la Figura 3.9. il·lustren els diferents nivells de la calibració. Els punts 6 i 7 indiquen la calibració del model hidràulic i el model de decantació respectivament. Per tal de calibrar ASM1 se sol començar per la calibració en estat estacionari .

3.5.2.1. Calibració del model en estat estacionari

En aquesta etapa es fan les mitjanes de les dades obtingudes de la planta real assumint que aquesta mitjana representa un estat estacionari. Aleshores es calibra un model simple a partir de les dades d'efluents i producció de fangs. Aquesta calibració no sol tenir en compte el model hidràulic. Normalment la calibració del model i la calibració del decantador es fan de manera conjunta ja que s'intenta determinar la qualitat final de l'efluent tractat. A més la recirculació del decantador influeix en el sistema general de fangs actius. Així doncs en aquesta etapa pot haver-hi una interacció entre la calibració en estat estacionari i la calibració del model de decantació tal com s'indica en la doble fletxa de la Figura 3.9. (Punt 7 i 9). Finalment la caracterització de l'aigua residual es pot ajustar a la calibració de la planta real tal com s'indica en la doble fletxa que uneix els punts (8) i (5) de la Figura 3.9.

El següent pas de la calibració general és la calibració d'un model en estat estacionari que inclou el model hidràulic (9). En general, amb una calibració en estat estacionari només es poden determinar els paràmetres que caracteritzen el comportament a llarg termini d'una planta depuradora, Y_H , f_p , b_H i X_I en l'influent (Henze *et al.*, 1998; Nowak *et al.*, 1999) Aquests paràmetres es troben correlacionats en un cert grau. Això significa

que la modificació d'un d'aquests paràmetres es pot compensar modificant el valor d'un dels altres paràmetres. En l'estudi sobre balanç de masses a escala de planta depuradora de Nowak *et al.* (1999) es va escollir fixar Y_H i f_p deixant X_I en l'influent i b_H per determinar a partir de les dades d'estat estacionari. En general seria que el procés no actua en estat estacionari però s'intenten ajustar una simplificació del model en estat estacionari a una situació d'inestabilitat del sistema. De tota manera la calibració en estat estacionari resulta molt útil en la determinació de les condicions inicials abans de la calibració dinàmica del model, i en la primera elecció dels paràmetres (Kristensen *et al.*, 1998)

3.5.2.2. Calibració dinàmica del model

Per tal de determinar i predir el comportament del sistema a curt termini i en situacions de canvi dinàmic fa falta un model de calibració de dades dinàmiques, ja que contenen més informació que les dades d'estat estacionari, especialment en comportament dinàmic ràpid. Un dels punts importants en la calibració basada en dades dinàmiques és obtenir una estimació fiable de les taxes màximes de creixement específic $\mu_{\max H}$ i $\mu_{\max A}$ (Henze *et al.*, 1999) ja que són un dels paràmetres més importants en la predicció de situacions dinàmiques.

En una planta es recullen diàriament dades, però aquesta freqüència pot no ser suficient per obtenir una modelització acurada. Pot ser necessari dur a terme una campanya de mostreigs especials (p.e. Pedersen and Sinkjaer, 1992). La freqüència del mostreig es triarà respecte a les variacions en el temps de l'influent. Una de les constants més importants, aleshores, és el temps de retenció hidràulica (HRT).

Les dades de la planta són insuficients per fer una calibració dinàmica del model, ja que les reaccions cinètiques no es poden obtenir directament de les dades mesurades en la campanya de mostreigs. Així doncs la persona que vulgui realitzar aquesta tasca haurà de combinar la informació que proporcionen els experiments a escala de laboratori duts

a terme amb el mateix fang i aigua residual de la planta depuradora, amb els resultats obtinguts en la campanya de mostreig.

La Taula 3.5. pretén ser un recull dels paràmetres més rellevants en la calibració de models, tan dinàmica com en estat estacionari.

Taula 3.5. Principals paràmetres en calibració dinàmica i en estat estacionari (Petersen B. 2000)

	Calibració estat estacionari	Calibració dinàmica
Prediccions	Llarg termini	Curt termini
Principals paràmetres rellevants	$Y_H, f_p, b_H, X_{\text{influent}}$	$\mu_{\text{maxH}}, \mu_{\text{maxA}}, \eta_g, \eta_h, K_S,$ $K_{\text{NH}}, K_{\text{OH}}, K_{\text{OA}}$

Capítol 4. Determinació de paràmetres

Capítol 4: Determinació de paràmetres

En aquest capítol s'introdueix el concepte de Respirometria. S'explica com la depuració biològica és un procés aerobi i com a partir de la determinació de les velocitats de consum d'oxigen dissolt en un fang s'obté informació sobre el procés. Es mostren els diferents principis característics i en el darrer punt es justifica la idoneïtat de trobar els paràmetres a partir d'assaigs de consum d'oxigen.

En l'anterior capítol s'ha vist l'estructura dels models de simulació de fangs actius ASM1 i ASM3. En els darrers punts del capítol 3 s'ha introduït el concepte de calibració com un pas indispensable per a la correcta simulació del funcionament d'una EDAR.

Les dificultats principals que presenta el procés de modelització estan relacionades amb:

1. La gran variabilitat de microorganismes, bacteris, protozous,... que son presents en forma de cadena tròfica al sistema. Aquesta heterogeneïtat depèn de:
 - Les condicions generals de funcionament de l'EDAR a simular. Cabals d'entrada, volums dels reactors, paràmetres de recirculació dels fangs ...
 - Les característiques de composició de l'aigua residual, que determinen el creixement preferencial d'unes espècies concretes enfront d'unes altres.
 - La localització de la planta i els paràmetres climàtics, principalment la temperatura de l'aigua residual.
2. La gran diversitat de dades utilitzades. Cada cas concret d'estació depuradora d'aigües residuals presenta unes característiques específiques que fan que l'extrapolació de valors cinètics i estequiomètrics s'hagi de dur a terme sempre de manera molt prudent. Sempre cal tenir en compte les condicions en les quals han

estat determinats els valors dels paràmetres i veure si són suficientment representatius per aplicar-los a les condicions pròpies del nostre sistema.

3. La identificació de les variables d'estat que determinen el comportament del sistema a modelitzar. El diferent fraccionament de la matèria orgànica i el nitrogen pot condicionar els processos que es produeixen entre ells, ja que aquests varien en funció del tipus de model que s'esculli per dur a terme les simulacions (ASM1 o ASM3)

4.1. La depuració biològica com un procés aeròbic

El processos de degradació de la matèria orgànica i el nitrogen que es produeixen en una EDAR es donen majoritàriament en condicions aeròbiques. Així doncs, el seguiment del consum d'oxigen ens proporciona informació sobre els processos que requereixen aquest aport d'oxigen.

Es defineix **Respirometria** com la mesura i interpretació de la velocitat de consum d'oxigen (OUR, de l'anglès **O**xigen **U**ptake **R**ate) d'un fang actiu (Spanjers *et al.*, 1998). De fet, el principal objectiu d'una EDAR consisteix en reduir la demanda bioquímica d'oxigen de l'aigua residual. En un primer moment ASM1 es va desenvolupar per tenir una bona descripció de la producció i consum d'electrons en els sistemes de fangs actius, per tant no és estrany que les respirometries siguin un dels mètodes de caracterització biològica més popular, ja que la velocitat de respiració es veu influenciada per la concentració de components biodegradables aeròbicament, que alhora provenen majoritàriament de l'aigua residual.

Històricament, per caracteritzar aigües residuals i quantificar la demanda d'oxigen en aigües receptores de contaminants, s'utilitzava la Demanda Bioquímica d'Oxigen (DBO), amb períodes d'incubació de 5 o 7 dies (DBO₅ o DBO₇). De tota manera, els resultats mostraven variacions de la DBO final deguts a la composició de l'aigua i a

l'arbitrarietat d'escollir entre 5 o 7 dies. Per tal de tenir una informació més completa de la demanda final d'oxigen, els experiments de DBO es van allargar fins a 20-30 dies, (normalment 28 dies). En els assaigs de DBO, l'oxigen es mesura només al principi i final de l'experiment, i no dóna informació de l'evolució del consum al llarg del temps, cosa que significa que no tenim informació de les diferents fraccions biodegradables.

L'escala de temps que necessita la DBO_{5-7} dificulta la seva aplicació en el marc de funcionament d'una planta de tractament real on els canvis que es produeixen poden tenir lloc en qüestió d'hores i fins i tot minuts. Per resoldre aquest problema de desfassament de temps entre el començament de l'anàlisi i la obtenció dels resultats es va introduir el concepte de Demanda Biològica a Curt Termini (DBO_{ST} de l'anglès **Short Term**) que es mesura per Respirimetria. L'assaig de DBO_{ST} es realitza amb la mateixa biomassa que en la planta de fangs actius i per tant la mesura de l'efecte que produeix l'aigua residual estudiada en els fangs que volem caracteritzar és més representativa que l'anàlisi de la DBO_5 externa.

De manera general, es considera que la velocitat de consum d'oxigen OUR d'un fang actiu està constituïda per dues parts diferents (Spanjers, 1993):

- OUR exògena (OUR_{ex}), que és la demanda immediata d'oxigen per degradar biològicament un substrat.
- OUR endògena (OUR_{en}), que consisteix en la velocitat de consum d'oxigen en condicions d'absència de substrat biodegradable (Spanjers, 1993).

La Figura 4.1. ens mostra l'idea conceptual de Respirimetria. En la Figura 4.1.A tenim dos substrats S1 i S2 que tenen velocitats de degradació diferents degut a la seva distinta composició. El substrat S1 es caracteritza per ser més fàcilment biodegradable pels microorganismes d'uns fangs actius que el substrat S2, i per tant la seva velocitat de desaparició és més alta. El procés de biodegradació dels substrats implica un consum d'oxigen dissolt que es representa en la Figura 4.1.B. que consisteix en un

Respirograma on es representa la velocitat de consum d'oxigen a partir de la degradació dels substrats S1 i S2. En el respirograma podem veure com el pic inicial de la OUR_{ex} es produeix degut al consum d'oxigen producte del substrat S1, més fàcilment biodegradable, seguit en aquest cas d'un colze en el perfil de la OUR on el component S2 continua sent degradat a una velocitat més lenta que S1. En aquest exemple es pot distingir molt clarament la contribució de S1 i S2 a la OUR_{ex} total.

La integral del perfil de la OUR_{ex} coincideix amb la mesura de la DBO a curt termini (Spanjers *et al.*, 1998) i amb la quantitat d'Oxigen Consumit per degradar la DBO_{ST} .

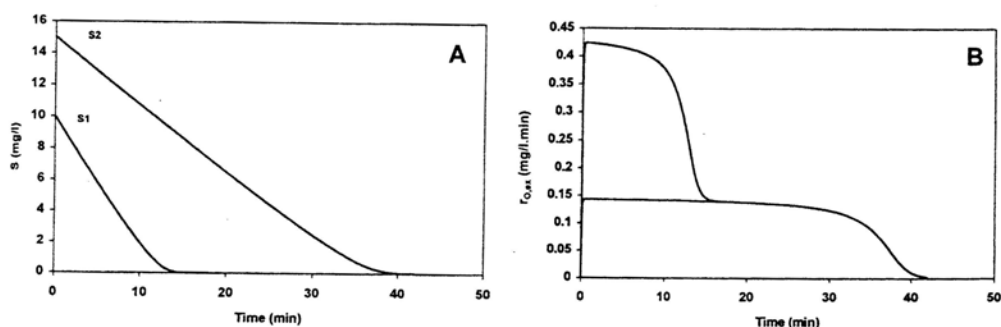


Figura 4.1. Respirograma conceptual que resulta de la degradació de substrat S1 i S2

La velocitat de respiració d'uns fangs actius es mesura en **Respiròmetres**. Els Respiròmetres són dispositius basats en la mesura de la velocitat a la qual la biomassa consumeix oxigen dissolt de la part líquida. Això es pot realitzar a partir d'un número restringit de principis (Spanjers *et al.*, 1998).

Les taxes de respiració s'utilitzen per caracteritzar els processos de l'EDAR ja que tots els paràmetres poden influenciar el balanç d'oxigen. La realització d'assaigs de respirometries en condicions controlades hauria de permetre relacionar la velocitat de consum d'oxigen amb un o més processos definits en els models biològics de depuració. Per tant, a partir de respirometries es poden avaluar tots els components i paràmetres connectats (directa o indirectament) en el balanç d'oxigen.

1. Paràmetres cinètics
2. Paràmetres estequiomètrics
3. Concentracions dels diferents components

El repte és crear experimentalment les condicions que permeten la determinació fiable d'aquests paràmetres i concentracions. Per dur-ho a terme existeixen dues possibles aproximacions:

1. Mètodes directes, centrats en els paràmetres i concentracions que es poden avaluar directament de respirometries (Ekama *et al.*, 1986; Spanjer *et al.*, 1998)
2. Mètodes d'optimització que utilitzen models més o menys complexos que permetin ajustar i trobar paràmetres i concentracions a les dades experimentals (Kappeler and Gujer, 1992; Larrea *et al.*, 1992; Wanner *et al.*, 1992; Spanjers and Vanrollghem, 1995). Utilitzen tècniques numèriques per trobar paràmetres que tinguin la desviació més petita

4.2. Assaigs Respiromètrics: Cinètiques de consum d'oxigen

Els assaigs de mesura de la velocitat de consum d'oxigen es basen en posar en contacte una mostra d'aigua residual o substrats concrets amb microorganismes heterotròfics i/o autotròfics i mesurar la seva activitat respiratòria al llarg del temps.

La respirometria aeròbia consisteix en determinar, amb la major freqüència possible, les quantitats d'oxigen consumit. També es fan respirometries mesurant les quantitats de diòxid de carboni produïdes pels microorganismes però majoritàriament s'utilitza la determinació de l'oxigen consumit perquè és una tècnica més senzilla.

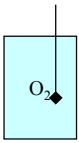
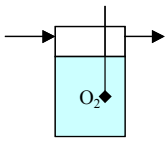
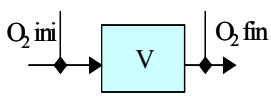
Les Respirometries permeten obtenir tant un perfil del consum d'oxigen acumulat com la mesura de la velocitat de consum d'oxigen (OUR). La OUR es dedueix per derivació del consum d'oxigen acumulat i és una indicació molt sensible a les variacions de l'activitat de la biomassa.

En la caracterització de les aigües residuals urbanes es produeixen variacions ràpides d'activitat. Les respirometries ens permeten mesurar, de manera automàtica, la velocitat de consum d'oxigen amb una freqüència força alta (pocs minuts). A més, la durada dels assaigs pot arribar a ser força llarga i la mesura de la OUR s'ha de poder repetir igualment durant hores, i fins i tot durant dies.

Per afrontar aquests inconvenients existeixen tres tipus de mesures respiromètriques diferents que es mostren en la Taula 4.1.

4.3.1. Respirometria tancada (seqüencial): consisteix en mesurar directament en un reactor o cel·la tancada, la velocitat de disminució de la concentració d'oxigen (Cech *et al.*, 1984; Ekama *et al.*, 1986; Wenzel *et al.*, 1995). Si aquesta tècnica s'utilitza en un reactor obert cal tenir en compte l'aeració de la superfície, o de minimitzar-la reduint la superfície de contacte entre l'aire i el líquid (Wenzel *et al.*, 1995). Encara que la mesura sigui discontinua es pot dur a terme de manera successiva mitjançant un sistema d'aeració automàtica del medi. Això fa que generalment es puguin fer anàlisis en intervals de 5 o 10 minuts (Randall *et al.*, 1991).

Taula 4.1. Comparació de tres tipus de principis respiromètrics

Mètode	Esquema funcionament	Balanç de Matèria
Respirometria tancada (seqüencial)		$OUR = -\frac{dO_2}{dt}$
Respirometria amb aeració continua sense flux líquid		$OUR = -\frac{dO_2}{dt} + K_L a_{O_2} (O_2^* - O_2)$
Respirometria de flux líquid continu sense aeració		$OUR = -\frac{dO_2}{dt} + \frac{Q_L}{V} (O_{2ini} - O_{2fin})$

4.2.2. Respirimetria amb aeració continua sense flux líquid: permet obtenir una estimació de la velocitat de consum d'oxigen de manera quasi continua (Rös *et al.*, 1998; Vanrolleghem and Verstraete, 1991). No obstant, en aquesta tècnica de mesura per calcular la velocitat de consum d'oxigen és necessari determinar cada vegada el coeficient de transferència d'oxigen (K_{LaO_2}). Aquest paràmetre varia en funció de la presència de diferents compostos durant l'assaig com ara tensoactius, exopolimers, entre d'altres.

4.2.3. Respirimetria de flux líquid continu sense aeració: es basa en la mesura de la concentració d'oxigen consumit en una cel·la alimentada en continu pel medi líquid que volem estudiar (Spanjers and Vanrolleghem, 1995; Solfrank and Gujer, 1990). Es necessiten dues sondes perfectament calibrades. El principal avantatge d'aquest sistema és l'alta freqüència de mesura, mentre que el principal inconvenient és trobar el cabal líquid òptim per tal d'evitar la limitació d'oxigen dins la cel·la preservant al mateix temps una diferència de concentració d'oxigen important entre l'entrada i la sortida. Així aquest tipus de respirometria no resulta compatible amb les variacions importants d'activitat.

4.3. Respirimetria tancada

També anomenada respirometria instantània, consisteix en experiments en discontinu, de curta duració (minuts) que es duen a terme en un moment concret per trobar el valor d'un paràmetre en aquell precís instant (per exemple, la velocitat màxima de consum d'oxigen dels amoni oxidants). El seu funcionament consisteix en airejar fins a saturació una mostra de fangs i mitjançant una sonda d'oxigen seguir l'evolució de la concentració d'oxigen dissolt. Durant la disminució de la concentració d'OD s'afegeixen altres compostos (amoni, contaminants, etc) per tal de veure la influència que tenen en la velocitat de desaparició d'oxigen dissolt. L'assaig finalitza quan la concentració arriba a 2 mg/L d'O₂, valor en el qual es considera que l'oxigen comença a

ser el factor limitant de les reaccions de degradació aeròbies. Normalment s'utilitzen per determinar valors màxims específics instantànies (veure Taula 4.2.). L'avantatge de les respirometries tancades és que són molt senzilles i ràpides; aquestes són especialment útils per a campanyes de mostreig *in situ* en plantes depuradores. En alguns casos cal tenir valors dels fangs el més fiables possibles. Les respirometries tancades eviten el temps de trasllat de les mostres des del punt de mostreig fins al lloc on es vulgui fer l'anàlisi, evitant una possible degradació i per tant pèrdua de representativitat de les mostres recollides. Els principals inconvenients de les respirometries tancades són que només informen de la situació puntual de la planta i que donen un únic valor sense tenir en compte l'evolució d'aquesta en una escala de temps més gran. Això fa que el nombre de paràmetres que es poden determinar a partir de les respirometries tancades siguin bàsicament valors inicials i valors màxims d'OUR (Taula 4.2.).

4.4. Respirometria tancada seqüencial

Consisteix en una evolució de la respirometria tancada. La diferència principal entre les dues és que amb aquestes darreres es pot fer el seguiment dels valors de respiració d'uns fangs actius al llarg del temps. Mitjançant un dispositiu de treball experimental controlat per un programa informàtic es duen a terme assaigs de respirometries tancades de manera successiva i automatitzada. Els valors instantanis determinats es van enregistrant i per tant es pot obtenir l'evolució de la respiració. El sistema de Respiròmetre Tancat Seqüencial consisteix en dos recipients connectats per una bomba de recirculació: un dels recipients es troba tancat hermèticament i és on es fan les lectures de la evolució de l'oxigen dissolt. L'altre normalment és de major volum, i és on s'airegen i s'homogeneïtzen de manera constant els fangs actius. La concentració de l'oxigen dissolt es mesura en el primer tanc i quan aquesta és inferior a 2 mg/L O₂ o ha passat un cert temps (minuts) des de l'inici de la lectura, s'activa de manera automàtica la bomba de recirculació fent que el contingut del tanc de mesura es canviï per fangs completament airejats del segon recipient. Un cop es considera que tot el contingut del tanc de mesura ha estat renovat la concentració d'oxigen dissolt és la mateixa que la del

recipient d'aeració, normalment un valor pròxim a la saturació. Llavors s'atura la bomba i comença de nou una mesura de la disminució de l'oxigen dissolt. En el tanc d'aeració s'hi poden afegir els compostos que es creguin necessaris per veure l'influència que tenen en el comportament de la respiració dels fangs actius i per tant en els processos de depuració. Així doncs els assaigs de respirometries tancades seqüencials permeten determinar no només valors instantanis de respiració sinó també l'evolució que tenen en una escala de temps més alta. Això implica que el nombre de paràmetres que es poden trobar a partir del respiròmetre tancat seqüencial és superior (Taula 4.2.). Els principals desavantatges que presenten les respirometries tancades seqüencials estan relacionades amb les dificultats que es poden produir a l'hora de mantenir la representativitat de les condicions del fang en relació al sistema real que es vol estudiar, i amb el fet que cal desenvolupar un suport tècnic informatitzat força sofisticat per tal que el funcionament del sistema sigui correcte.

A la Taula 4.2. es presenten els paràmetres que es poden determinar per cadascun dels tipus de respirometries presentades en aquest apartat.

Taula 4.2. Comparació Respiròmetre tancat vs Respiròmetre tancat seqüencial.

	Respiròmetre Tancat	Respiròmetre Tancat seqüencial
		μ_{\max} Heteròtrofs
		μ_{\max} Autòtrofs
		b_H
Paràmetres	μ_{\max} instantània Heteròtrofs	K_d
	μ_{\max} instantània Amoni oxidants	S_S
	μ_{\max} instantània Nitrit oxidants	X_S
		X_{BH}
		X_{BA}

4.5. Elecció del tipus d'Assaig Respiromètric

A l'hora d'optar per l'ús de Respirimetria tancada o Respirimetria tancada seqüencial cal primer saber quins són els paràmetres que volem determinar i en quins processos intervenen. Així doncs caldrà també definir quin tipus de model triat per modelitzar (ASM1, ASM3,..). L'anàlisi dels respirogrames depèn del tipus de model biològic escollit per la seva interpretació i de les condicions en que s'ha dut a terme el l'assaig.

Els passos que s'han de seguir són els següents:

1. Escollir el model es vol utilitzar.
2. Escollir quin paràmetre es vol identificar. L'elecció dels paràmetres que es vol trobar determina quines seran les condicions de l'experiment. També inclou l'elecció del tipus de dispositiu respiromètric que es voldrà fer servir.
3. Condicions que s'han de donar. consisteix en l'elecció de les condicions inicials que permetin trobar el paràmetre escollit. En la determinació del creixement dels autòtrofs, a més de la presència d'oxigen dissolt i amoni, és molt millor començar amb una concentració inicial de biomassa baixa per poder seguir millor el seu creixement. De manera anàloga, si es vol mesurar la velocitat de mort dels heteròtrofs és molt millor tenir una concentració de fangs molt alta, perquè així l'efecte de la mort sobre la taxa de consum d'oxigen sigui més alta i més fàcil de quantificar.
4. Realitzar l'assaig. Un cop escollit el tipus de respirometria i escollides les millors condicions es du a terme l'assaig.
5. Anàlisi del respirograma i càlcul dels paràmetres. El darrer pas és la interpretació del respirograma i el càlcul del paràmetre que s'havia escollit en el punt 2.

D'acord amb el concepte de mort terminal de la biomassa, l'equació que determina el perfil del respirograma en uns fangs actius en contacte amb una aigua residual és la següent:

$$OUR = \left(\frac{1-Y_H}{Y_H} \cdot \mu_{maxH} \cdot \frac{S_S}{K_S+S_S} \cdot \frac{S_O}{K_{OH}+S_O} \cdot X_{BH} + K_d \cdot X_{BH} \right) + \left(\frac{4.57-Y_A}{Y_A} \cdot \mu_{maxA} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH}+S_{NH}} \cdot \frac{S_O}{K_{OA}+S_O} \cdot X_{BA} \right)$$

Equació 4.1. Respiració de fangs actius segons el model de mort terminal

Aquesta equació es pot subdividir en dos termes. En el primer s'expressa el consum d'oxigen dissolt degut a la biomassa heterotròfica. En aquest primer terme hi ha representats els processos de creixement i mort de la biomassa heterotròfica. L'equació inclou la velocitat de creixement de la biomassa μ_{maxH} , la presència de substrat fàcilment biodegradable S_S , la presència d'oxigen dissolt S_O , la quantitat de biomassa X_{BH} i el terme inicial de rendiment en la conversió de matèria orgànica en nova biomassa Y_H . Pel que respecta al procés de mort, s'hi inclou la velocitat de desaparició de la biomassa heterotròfica, que s'expressa com la biomassa X_{BH} pel terme de constant de mort K_d . Així tenim que aquest primer terme correspon al consum d'oxigen degut a la biomassa heterotròfica. El segon terme de l'equació representa el consum d'oxigen dissolt que produeix la biomassa autotròfica. Aquest consum depèn del rendiment autotròfic Y_A , de la velocitat de creixement de la biomassa autotròfica μ_{maxA} , de les concentracions d'amoni S_{NH} i d'oxigen dissolt S_O i de la quantitat de biomassa autotròfica present X_{BA} .

Si es poden determinar correctament tots els paràmetres de l'equació 4.1., aleshores es pot representar en el model el que succeeix exactament en el sistema real. L'objectiu final de les respirometries és la correcta determinació de tots aquests paràmetres.

4.6. Caracterització de l'aigua residual

L'aigua residual es pot caracteritzar per mètodes físico-químics o per mètodes biològics. A la pràctica, per trobar les concentracions de components en l'aigua residual se sol acabar utilitzant una combinació dels dos mètodes. A continuació es presentarà una visió general del que es pot aconseguir combinant els dos mètodes. El model ASM1 considera que la DQO_{tot} de l'aigua residual consisteix en Matèria Orgànica soluble inert

(S_I), Matèria Orgànica fàcil i lentament biodegradable (S_S i X_S respectivament) i Matèria Orgànica inert en suspensió (X_I), mentre que la biomassa es considera insignificant respecte a la que és present en el licor mescla.

$$DQO_{tot} = S_I + S_S + X_S + X_I \quad (4.4.)$$

4.6.1. Caracterització fisico-química de la Matèria Orgànica

Caracteritzar l'aigua residual a partir de mètodes fisico-químics no permet obtenir una distribució suficientment acurada dels substrats orgànics d'ASM1 (Figura 4.2.). La fiabilitat de la determinació de S_S a partir de la DQO depèn molt de la mida del filtre que s'aplica en la separació de la matèria soluble/particulada i del tipus d'aigua residual estudiada, ja que una part del substrat particulat pot ser fàcilment biodegradable.

Els compostos de l'aigua residual es poden separar en funció de la mida de les molècules, que dóna una indicació de la biodegradabilitat. Les molècules petites poden ser absorbides directament a través de la membrana cel·lular mentre que les molècules més grans s'han de trencar prèviament per poder ser assimilades. A la superfície cel·lular es produeix l'hidròlisi enzimàtica, cosa que és directament proporcional a l'àrea cel·lular. Per tant hi ha una limitació en la cinètica de degradació de molècules grans.

Des dels primers estudis realitzats sobre aigües residuals es van separar físicament els components de l'aigua residual en quatre fraccions diferents a partir de sedimentació, centrifugació i filtració. Aquestes fraccions es classifiquen com a sedimentable, supracoloidal, coloidal i soluble (Rickert and Hunter, 1971). Les partícules orgàniques inferiors a $0.1 \mu\text{m}$ són fragments de cèl·lules, virus, macromolècules, etc. La major part de les macromolècules presents a l'aigua residuals són polisacàrids, proteïnes, lípids i àcids nuclèics. La fracció mesurada a partir de tests estàndard per sòlids en suspensió ($1.2 \mu\text{m}$) inclouen protozous, algues, agregacions de bacteris i cèl·lules individuals. De

tota manera algunes cèl·lules, fragments cel·lulars, virus i partícules inorgàniques tenen una mida de 0.1 a 0.2 μm i poden passar a través dels filtres de 0.45 que s'utilitzen normalment per separar la matèria soluble de la particulada (Levine *et al.*, 1985). Les partícules superiors a 50 μm normalment sedimenten mentre que de 0.1 a 5 μm es consideren matèria col·loïdal (Levine *et al.*, 1985).

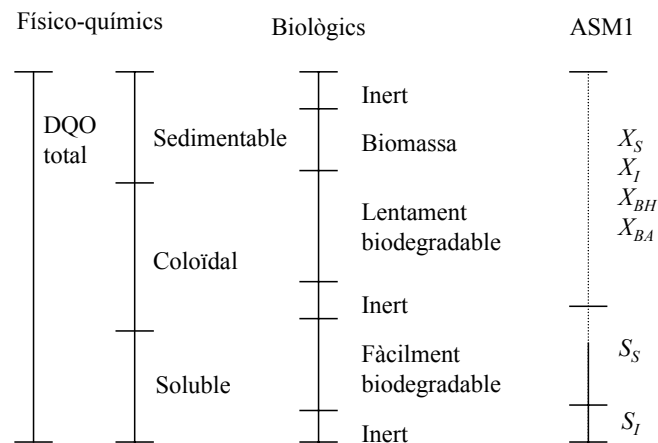


Figura 4.2. Caracterització dels components DQO d'ASM1 de l'aigua residual mitjançant mètodes fisico-químics. Modificat de STOWA (1996)

ASM1 no diferencia entre fracció filtrada, col·loïdal o sedimentable. Per tant, és necessari convertir les fraccions resultants de la caracterització fisico-química en components d'ASM1.

4.6.2. Caracterització biològica de la Matèria Orgànica

A partir d'experiments respiromètrics es poden avaluar els diferents components de l'aigua residual segons el fraccionament proposat per ASM1

Substrat Fàcilment Biodegradable S_S

El Substrat fàcilment biodegradable està format principalment per compostos moleculars simples solubles com àcids grassos, alcohols, etc. (Henze, 1992). La principal característica d'aquests compostos és que es degraden molt ràpidament i per tant provoquen una resposta immediata en la respirometria.

L'assaig més típic per determinar la S_S consta de l'addició d'una mostra d'aigua residual en un fang endogen i a continuació seguir l'evolució de la velocitat de respiració fins que torni a les condicions endògenes. La concentració inicial de substrat fàcilment biodegradable present inicialment en la barreja de biomassa/aigua residual es calcula d'acord amb l'equació 4.1.:

$$S_S(0) = \frac{1}{1 - Y_H} \left(\int_0^{t_{fin}} OUR_{ex} \cdot dt \right) \quad (4.5.)$$

La concentració de S_S a l'aigua residual es pot calcular fàcilment tenint en compte la dilució. El punt t_{fin} de l'interval d'integració és el temps en que el substrat S_S s'ha oxidat totalment i la velocitat de respiració exògena esdevé 0. L'integral es pot trobar determinant l'àrea sota el perfil de OUR_{ex} p.e. utilitzant un full de càlcul. Un mètode alternatiu per determinar S_S seria resoldre les equacions del balanç de màssic a partir d'un integrador numèric per predir velocitats de respiració exògenes per S_S i un valor inicial donat de S_S .

Cal remarcar que per calcular la S_S a partir de respirometries cal conèixer prèviament el coeficient de rendiment heterotròfic Y_H (Equació 4.1.). El rendiment indica la fracció de matèria orgànica que es converteix en biomassa cel·lular. La resta de matèria orgànica s'utilitza per produir l'energia necessària per dur a terme les diferents reaccions de síntesis. Aquesta energia es fa disponible a partir de la fosforilació oxidativa, que requereix un acceptor terminal d'electrons. En aquest cas l'acceptor terminal d'electrons és l'oxigen. L'energia produïda és proporcional a la massa d'electrons utilitzats, que alhora és proporcional a la matèria orgànica consumida. Per tant $(1 - Y_H) \cdot DQO$ és igual a l'integral de sota la gràfica de OUR_{ex} . El paràmetre Y_H sempre afecta en la conversió de consum d'oxigen a equivalents de substrat. El test Batch descrit en aquest apartat també s'utilitza per determinar altres components, paràmetres cinètics i paràmetres estequiomètrics del model ASM1.

Substrat Lentament Biodegradable X_S

El Substrat Lentament Biodegradable està format per compostos cel·lulars de gran mida que van des de solubles fins a col·loïdals i particulats (Henze, 1992). La seva principal característica és que no poden passar directament a través de la membrana cel·lular. Primer s'han de sotmetre al procés d'hidròlisi per convertir-se en S_S , que posteriorment s'assimila i s'oxida a l'interior de la biomassa. La resposta respiromètrica de X_S és més lenta deguda a que la velocitat d'hidròlisi és inferior a la velocitat d'oxidació de S_S .

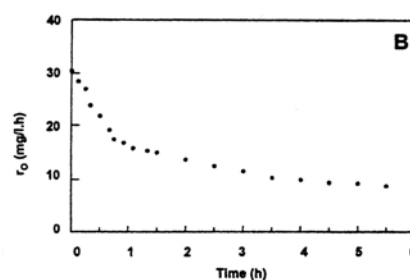


Figura 4.3. Respirograma d'aigua residual urbana (Kappeler and Gujer, 1992)

En un assaig en batch es produeix una disminució exponencial de la respiració al final del respirograma (Figura 4.3.). La concentració de X_S es pot determinar de la mateixa manera que en l'anterior apartat, a partir de l'equació 4.1. (Kappeler and Gujer, 1992). No obstant, pot ser complicat separar la taxa de respiració deguda a l'hidròlisi respecte la respiració total. La nitrificació i altres processos d'oxidació que es produeixen simultàniament interfereixen en aquesta separació. En aquest cas es pot utilitzar un inhibidor de la nitrificació per facilitar la determinació de X_S .

La recent introducció de ASM3 i la substitució del concepte d'hidròlisi per l'*Storage* significa un canvi en el punt de vista de com s'ha de caracteritzar l'aigua residual, ja que la separació entre S_S i X_S es basa més en el procés de *Storage* que en el procés de creixement. En ASM3 (Gujer *et al.*, 1999) se suposa que els components solubles (S_S) i els particulats (X_S) es poden separar per filtració a $0.45 \mu\text{m}$, mentre que ASM1 el filtrat de l'influent encara podia contenir una fracció significant de X_S . En tests de respiració, ASM3 assumeix que la presència de X_S en la mostra filtrada es deu a la conversió de la

DQO soluble biodegradable en polímers de *Storage* (Carucci *et al.*, 2001). Això encara no s'ha pogut demostrar de manera clara. En Gujer *et al.*, (1999) es reconeix que el concepte de convertir tot el S_S en *Storage* no correspon amb el que succeeix a la realitat. Això es deu a que ASM3 no permet el creixement només amb la presència de substrat S_S . Per tant es va proposar una nova estructura del model on el creixement en substrat extern es produeix paral·lelament al procés de *Storage*. Encara, però, falta resoldre el problema de identifiabilitat entre les respectives quantitats de S_S que s'emmagatzemen directament i que es destinen al creixement. En ASM3, el coeficient de rendiment (necessari en la conversió de les respostes respiromètriques en equivalents de DQO) està format per dos factors: $Y_{net} = Y_{STO} \cdot Y_H$, on Y_{STO} és el rendiment d'emmagatzematge i Y_H el rendiment pel procés de creixement. A més, no hi ha una manera clara de diferenciar entre els dos rendiments. Per tant, cal continuar treballant en aquest camp per adquirir un major coneixement que permeti realitzar una bona caracterització de la DQO de l'aigua residual en termes de ASM3, ja que avui en dia encara no és possible.

4.6.3. Caracterització biològica de la Biomassa

Biomassa Heterotròfica X_{BH}

La concentració de biomassa heterotròfica en un sistema en estat estacionari és igual a:

$$X_{BH} = Y_H \cdot \frac{\theta}{\theta_H} \cdot \frac{DQO^{degradada}}{1 + b_H \theta_X} \quad (4.6.)$$

on θ_X és l'edat del fang, θ_H és el temps de retenció hidràulica, $DQO^{degradada}$ és la quantitat total de matèria orgànica degradada al llarg d'un període de temps suficientment llarg, b_H és el coeficient de mort i Y_H el rendiment. Els mètodes per determinar b_H i Y_H s'explicaran en l'apartat de resultats, mentre que per determinar la $DQO^{degradada}$ es pot fer a partir de respirometries de les fraccions biodegradables (S_S , X_S) explicats en l'apartat anterior.

Una alternativa es utilitzar el mètode proposat en Kappeler and Gujer (1992) per la determinació de la concentració d'heteròtrofs en una solució de licor mescla.

Biomassa autotròfica X_{BA}

La concentració de microorganismes autòtrofs es representa a partir de l'equació:

$$X_{BA} = Y_A \cdot \frac{\theta}{\theta_H} \cdot \frac{f^{aerobic} \cdot N^{NITR}}{1 + b_A \cdot \theta_X} \quad (4.7.)$$

on $f^{aerobic}$ és la fracció aeròbica del reactor; N^{NITR} la quantitat de nitrogen nitrificat, b_A el coeficient de mort dels autòtrofs i Y_A el rendiment dels autòtrofs. Y_A i b_A es poden determinar a partir del protocol que pot trobar en el Capítol 8 i N^{NITR} per respirometria de biomassa autòtrofa.

4.3.3. Caracterització físico-química del Nitrogen

Els mètodes físico-químics poden donar una bona estimació dels components del nitrogen (Figura 4.4.).

En ASM1 S_{NH} , S_{ND} , S_{NO} i X_{ND} es poden determinar a partir de la combinació de diferents anàlisis estàndards de l'amoni, nitrit, nitrat i nitrogen kjeldahl (TKN) en mostres filtrades i no filtrades (Henze *et al.*, 1987)

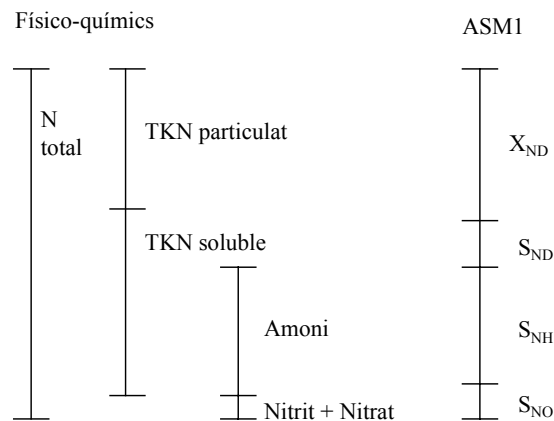


Figura 4.4. Caracterització dels components de Nitrogen d'ASM1 de l'aigua residual mitjançant mètodes físico químics. Modificat de Henze *et al.* (1995)

En ASM3, la caracterització dels compostos del nitrogen és encara més simple degut a que el nitrogen orgànic s'inclou en el model com una fracció de la DQO. De la degradació d'aquesta fracció de la DQO en resulta un alliberament immediat del nitrogen orgànic en forma d'amoni. Això es basa en l'assumpció de que el procés d'amonificació és molt ràpid i que la conversió de nitrogen orgànic a amoni afecta les prediccions del model de manera decisiva (Gujer *et al.*, 1999). Per tant el balanç del nitrogen té per una part el nitrogen amoni (S_{NH}) + nitrogen nitrat (S_{NO}) i per altra part el nitrogen orgànic. De tota manera les fraccions de nitrogen orgànic contingudes en la matèria orgànica es poden considerar constants.

Capítol 5. Objectius

Capítol 5: Objectius

La necessitat de conèixer d'una manera detallada els processos que es produeixen en un sistema de fangs actius resulta bàsic i necessari per tal de dur a terme simulacions correctes a partir dels models matemàtics. Els paràmetres cinètics i estequiomètrics determinen en gran mesura la representativitat del model enfront al comportament real del sistema que es vulgui estudiar i per extensió, del coneixement previ que es pot tenir sobre les característiques i la capacitat de reacció d'una Estació Depuradora d'Aigües Residuals. Donat que els processos que tenen lloc en una EDAR són majoritàriament de tipus aerobi i que les velocitats de consum d'oxigen estan relacionades directament amb les característiques del sistema que s'intenta conèixer, l'objectiu principal d'aquest treball de tesi és la **identificació dels paràmetres cinètics i estequiomètrics que caracteritzen el procés de fangs actius a partir de les velocitats de consum d'oxigen de la biomassa** present en el sistema. Aquest objectiu principal implica diferents objectius parcials que són els següents:

- ✓ Dissenyar i construir els prototipus experimentals que permetran l'estudi de la biomassa. Construcció d'un Respiròmetre Tancat i un Respiròmetre Tancat Seqüencial que treballin de forma autònoma i automatitzada. Aquest subobjectiu implica la creació i desenvolupament del software específic encarregat de realitzar la monitorització dels processos.
- ✓ Desenvolupament d'un programa informàtic independent per l'anàlisi off-line de les dades obtingudes en els Respiròmetre Tancat i Respiròmetre tancat Seqüencial que faciliti i agilitzi el seu tractament i la seva interpretació.

Un cop construïts els aparells es procedirà a la seva utilització en casos concrets per la determinació dels paràmetres cinètics més representatius i característics dels models ASM1 i ASM3. Concretament es determinaran els paràmetres cinètics següents:

- ✓ Velocitat màxima específica de creixement de la biomassa heterotròfica en el procés de fangs actius.
- ✓ Constant de desaparició o mort de la biomassa heterotròfica en un sistema de fangs actius.
- ✓ Velocitat específica màxima de creixement de la biomassa autotròfica en un procés de fangs actius, que condiciona directament el procés d'eliminació del nitrogen en les aigües residuals.

Finalment, per la seva importància i influència en els processos de fangs actius els paràmetres estequiomètrics que es determinaran són:

- ✓ El rendiment dels microorganismes heterotròfics en la conversió de matèria orgànica en nova biomassa.
- ✓ El rendiment dels microorganismes autotròfics en procés de nitrificació.

L'objectiu final d'aquesta tesi és el de proposar un protocol de treball normalitzat i estandaritzat per determinar la velocitat de consum d'oxigen en fangs actius mitjançant tècniques respiromètriques.

Capítol 6. Materials i Mètodes

Capítol 6: Materials i Mètodes

En aquest capítol es llisten tots els mètodes analítics utilitzats en el treball experimental de laboratori. També es mostra l'esquema, el funcionament i els components físics del Respiròmetre Tancat, del Respiròmetre Tancat Sequencial i el Programa d'Anàlisi de Respirometries. En darrer lloc es presenta la metodologia de simulació que s'ha aplicat als resultats respriomètrics i es mostra el programa Stella Research amb el qual s'ha construït un model específic de simulació de respirogrames per tal de contrastar les dades trobades experimentalment.

6.1. Mètodes analítics

La metodologia analítica utilitzada per la determinació dels Sòlids en Suspensió Totals i Volàtils (SST i SSV) i la Demanda Química d'Oxigen (DQO), que s'han dut a terme durant aquest estudi, correspon a la descrita en *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995). L'amoni (N-NH_4^+) s'ha analitzat mitjançant el mètode de destilació i els nitrats i nitrits (N-NO_3^- i N-NO_2^-) mitjançant electroforèsi capilar CIA (Capillary Ion Analysis).

6.1.1. Determinació dels Sòlids en Suspensió Totals (SST)

S'agafa un volum de mostra conegut i es filtra al buit, amb un filtre de fibra de vidre de 47 mm de diàmetre i 0.45 μm de diàmetre de porus, prèviament tarat en la balança analítica juntament amb la càpsula. Es deixa dins l'estufa durant 24 hores a 103-105 °C. Després d'efectuar el refredament en el dessecador, es pesa la càpsula.

Els sòlids en suspensió totals es determinen per la diferència entre aquest pes i la tara, tenint en compte el volum de mostra filtrat.

$$\text{SST} = \frac{(B - A) * 10^6}{V} \quad (6.1.)$$

on SST = sòlids en suspensió totals, mg/L.

A = Tara, g.

B = Pes al cap de 24 h, g.

V = Volum de mostra agafat, ml.

6.1.2. Determinació dels Sòlids en Suspensió Volàtils (SSV)

Un cop assecat el sòlid (corresponent als sòlids en suspensió totals), s'introdueix durant 1 hora a la mufla a 550°C. Passat aquest temps es deixa refredar, primer a l'estufa i després al dessecador.

Els sòlids en suspensió volàtils es calculen com la diferència entre el pes obtingut i el pes dels sòlids en suspensió totals, tenint en compte el volum de mostra agafat.

$$SSV = \frac{(B - C) * 10^6}{V} \quad (6.2.)$$

on SSV = sòlids en suspensió totals volàtils, mg/L

B = Pes al cap de 24 h, g.

C = Pes després de la mufla, g.

V = Volum de mostra agafat, ml.

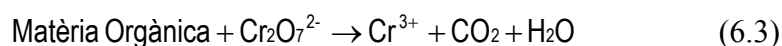
6.1.3. Demanda Química d'Oxigen (DQO)

Existeixen diferents mètodes per quantificar la matèria orgànica present en les aigües residuals: la Demanda Química d'Oxigen, la Demanda Biològica d'Oxigen (DBO5) i el Carboni Orgànic Total (COT). En aquest estudi s'ha utilitzat la DQO com a tècnica per analitzar el contingut orgànic.

La DQO es determina mitjançant una modificació del mètode del dicromat i per reflux obert, on es mesura la quantitat de matèria orgànica en la mostra que és susceptible de ser oxidada per un oxidant fort, en aquest cas el dicromat.

Els reactius utilitzats es descriuen a continuació:

-Reactiu de dicromat: es parteix d'una solució comercial estandarditzada a 0.04 M de $K_2Cr_2O_7$, que conté una concentració de 0.2 g/L de sulfat de mercuri. El dicromat actua com agent oxidant de la matèria orgànica, segons:



Mentre que el sulfat de mercuri s'utilitza per emascarar els clorurs i que així no interfereixin en la reacció.

-Reactiu de sulfat de plata: s'afegeixen 10 g. de Ag_2SO_4 a un litre d' H_2SO_4 concentrat i es deixa reposar 1 ó 2 dies. L'àcid sulfúric serveix per donar medi àcid i el sulfat de plata actua com a catalitzador.

-Sal de Mohr (sulfat ferrós amònic): es dissolen 39.61 g. de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ en 20 ml d' H_2SO_4 concentrat, diluïts en 1 litre d'aigua destil·lada donant una concentració de 0.1 N. És l'agent valorant del dicromat que resta després del període d'oxidació.

Procediment:

En un tub de DQO es col·loquen, en aquest ordre, 10 ml de mostra (o aigua destil·lada, per fer el blanc), 5 ml de la solució de $K_2Cr_2O_7$ i 15 ml de la solució d'àcid sulfúric amb sulfat de plata. S'acobla el condensador immediatament i es posa al digestor durant dues hores a 130°C. Després es deixa refredar i s'addicionen 40 ml d'aigua destil·lada a través del condensador, per arrossegar la fracció que ha quedat condensada en les parets del tub. Un cop estigui freda la solució, es valora amb la Sal de Mohr, utilitzant com a indicador la ferroïna.

Estandardització del SAF:

La Sal de Mohr (SAF) és una sal inestable que cal estandarditzar cada cop que s'utilitzi.

Es col·loquen en un erlenmeyer en aquest ordre 45 ml d'aigua destil·lada, 5 ml de la solució de dicromat potàssic, 20 ml d'àcid sulfúric concentrat. Es deixa refredar la solució, es posa la ferroïna i després es valora amb el SAF.

La concentració de SAF es calcula com:

$$N_{\text{SAF}} = \frac{N_{\text{DC}} * A}{B} \quad (6.4.)$$

on N_{SAF} = Normalitat del SAF.

N_{DC} = Normalitat del dicromat.

A = Volum de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ agafat, ml.

B = Volum de SAF gastat en la valoració de la mostra, ml.

Càlculs de la determinació de la DQO:

La DQO es determina mitjançant la següent reacció.

$$\text{DQO}_{\text{mostra}} = \frac{N_{\text{SAF}} * (V_{\text{blanc}} - V_{\text{mostra}}) * 8000}{V_{\text{md}}} \quad (6.5)$$

on DQO = Demanda Química d'Oxigen, mg/L.

N_{SAF} = Normalitat trobada en l'estandardització del SAF.

V_{blanc} = Volum de SAF gastat en la valoració del blanc, ml.

V_{mostra} = Volum de SAF gastat en la valoració de la mostra, ml.

V_{md} = Volum de mostra agafat per digerir, ml. Es cas d'haver fet alguna dilució s'ha de tenir en compte en aquest terme.

La mesura de la DQO filtrada dona la DQO soluble, i la mesura de la DQO sense filtrar dona la DQO total. La DQO particulada s'obté restant la DQO soluble de la DQO total.

6.1.4. Determinació de la concentració d'amoni (NH_4^+)

Es determina mitjançant una destil·lació de l'amoni (PRO-NITRO II, J.P. Selecta SA) amb posterior valoració i recollida d'aquest.

Els reactius utilitzats són els que es mostren a continuació:

-Indicador Mixte: es preparen dues solucions, una blau de metilè i l'altre roig de metilè, que posteriorment es barregen. La primera es prepara amb 100 mg de blau de metilè i 50 ml d'alcohol etílic i l'altre amb 200 mg de roig de metilè amb alcohol etílic.

-Solució Indicadora d'Àcid Bòric: es dissolen 20 g d'àcid bòric (H_3BO_3) i 10 ml de la solució d'indicador mixte a un litre d'aigua Milli-Q. Aquesta solució serveix per recollir l'amoni destil·lat.

-Solució de Tampó Borat: es prepara barrejant 88 ml de NaOH 0.1M amb 500 ml de $Na_2B_4O_7$ (9.5 g/L $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) i enrasant-ho a 1 litre.

-NaOH 6M: es prepara per dilució a partir d'una solució de NaOH al 40%.

-Àcid Sulfúric 0.02N: es prepara a partir de l'àcid sulfúric concentrat o una solució intermitja. S'estandarditza per valoració amb tris i l'indicador és roig de metil.

Procediment:

En un tub de destil·lació, es col·loquen 50 ml de mostra (o aigua destil·lada, pel cas del blanc), 25 ml de tampó borat i 3 o 4 gotes d'indicador mixte. En un erlenmeyer es col·loquen 50 ml de solució indicadora d'àcid bòric, per tal de recollir el destil·lat. S'introdueix el tub al destil·lador i s'addicionen uns 100 ml de NaOH 6M o fins arribar a pH bàsic. Aleshores s'engega l'aparell de destil·lació i es recullen uns 250 ml en l'erlenmeyer.

Aquest destil·lat es valora posteriorment amb l'àcid sulfúric estandarditzat.

Càlculs de la determinació de l'amoni:

L'amoni es determina mitjançant la següent reacció.

$$N_{N-NH_4^+} = \frac{280 * (A - B)}{V_{mostra}} * \frac{N_{H_2SO_4}}{0.02} \quad (6.6.)$$

on $N_{N-NH_4^+}$ = concentració de nitrogen en forma d'amoni, mg N/L.

$N_{H_2SO_4}$ = Normalitat trobada en l'estandardització del sulfúric.

A = volum de sulfúric gastat en la valoració de la mostra, ml.

B = volum de sulfúric gastat en la valoració del blanc, ml.

V_{mostra} = Volum de mostra agafat, ml.

En cas de no poder fer l'anàlisi immediatament després de la recollida de la mostra, es guarden a la nevera a 4°C, un màxim de 2 dies.

6.1.5. Determinació de la concentració de nitrits i nitrats (NO_2^- i NO_3^-)

L'electroforèsis capil·lar és una tècnica de separació. Els compostos injectats en un extrem del capil·lar se separen segons la seva mobilitat sota l'efecte d'un camp elèctric. L'aparell que s'utilitza és el CIA (Capillary Ion Analysis) i els components essencials del sistema són:

Font d'alimentació: aplica el potencial necessari per la separació.

Capil·lar: és un tub buit de sílice fosa de diàmetres que oscil·len entre 50 i 100 μm i longituds que poden variar entre 35 i 100 cm. Estan recoberts d'una capa de poliamida, que evita el trencament durant la manipulació.

Carrusel de detecció: la detecció de les espècies separades es realitza mitjançant la lectura de l'absorvència en la regió UV/Vis.

Reactius utilitzats:

-Electrolit

- Metanol (10%)

- Aigua Milli-Q (80/20).

- Calibrat: es preparen diferents patrons d'entre 0.2 i 5 ppm N en forma de nitrit i entre 1 i 10 ppm N en forma de nitrat, a partir d'una solució concentrada de patró mixte. Aquestes mostres s'injecten en el CIA, per obtenir així la relació entre l'àrea del pic i la concentració.

Procediment:

En primer lloc es neteja i s'estabilitza la columna primer amb aigua, després amb sosa 0,1M i finalment amb l'electrolit. A continuació es passen els patrons mixtes de nitrit i nitrat i llavors les mostres.

En aquest procés és molt important evitar la formació de qualsevol tipus de bombolla d'aire en el conducte.

Un cop finalitzades les mostres es neteja i s'estabilitza la columna fent passar aigua Milli-Q, sosa 0,1M i el Metanol(10%). La columna sempre s'ha de guardar amb Metanol-Aigua.

Càlculs de la determinació del Nitrit i el Nitrat:

Sabent la concentració dels patrons i l'àrea que et donen, es determina una recta de calibrat. La concentració de les mostres es determina per interpolació a la recta. Les concentracions de nitrit i nitrat es donen en ppm de N.

S'han de filtrar les mostres prèviament a l'anàlisi per electroforèsi capil·lar per així evitar que el capil·lar es faci malbé. Els filtres que s'utilitzen són ALBET amb un diàmetre de 13 mm i amb un diàmetre de porus de 0.20 µm i es guarden en la nevera a 4°C.

6.2. Instrumentació del Respiròmetre tancat

El Respiròmetre Tancat està format per una cel·la cilíndrica de 250 ml de capacitat, hermèticament tancada, construïda amb PVC. Un agitador magnètic ALC model Mivar manté el fang de la cel·la homogeni evitant que sedimenti. Mitjançant un oxímetre model WTW Cell OX 325 es mesura la disminució de la concentració d'oxigen dissolt en el fang. La sonda de l'oxímetre s'encarrega d'obtenir el senyal i els transmissors amplifiquen aquesta senyal. Després la senyal s'envia a una placa de relés PCL 812 PG

que la passa de format analògic a format digital. La senyal digital és intel·ligible per una computadora i s'enregistra en un ordinador PC Pentium 200 MHz. El funcionament de la placa de relés es controla a partir d'un programa informàtic realitzat en llenguatge de programació Delphi (Waner *et al.*, 1996) que permet adquirir, visualitzar i emmagatzemar dades rebudes de l'oxímetre.

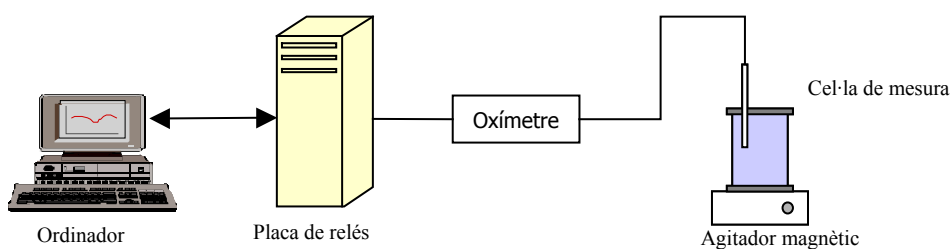


Figura 6.1. Esquema del respiròmetre tancat

6.3. Instrumentació del Respiròmetre Tancat Seqüencial

El Respiròmetre Tancat Seqüencial creat al llarg d'aquest treball de tesi està format per un reactor d'aeració cilíndric, de 10 L de capacitat màxima, que es troba connectat a una cel·la de mesura també cilíndrica, de 250 ml, tancada hermèticament. Els dos reactors estan comunicats entre si mitjançant una bomba centrífuga que produeix un cabal màxim de 10 l/min. La variació de la concentració d'oxigen dissolt es mesura en la petita mitjançant un oxímetre model WTW Cell OX 325.

El Respiròmetre Tancat Seqüencial es troba situat en el laboratori 215 de la Facultat de Ciències, termostatitzat a una temperatura ambiental constant de 21°C, per tant la variació de temperatura no és significativa (22-24°C). L'agitació necessària per mantenir els recipients completament homogeneïtzats es produeix amb un agitador magnètic Model Mivar de 6 cm de diàmetre en la cel·la de mesura, i amb un Agitador mecànic Heidolph Type RZR1 en la cel·la d'aeració. La funció és similar a l'agitador de la cel·la de mesura: manté una homogenització dels fangs i evita la sedimentació.

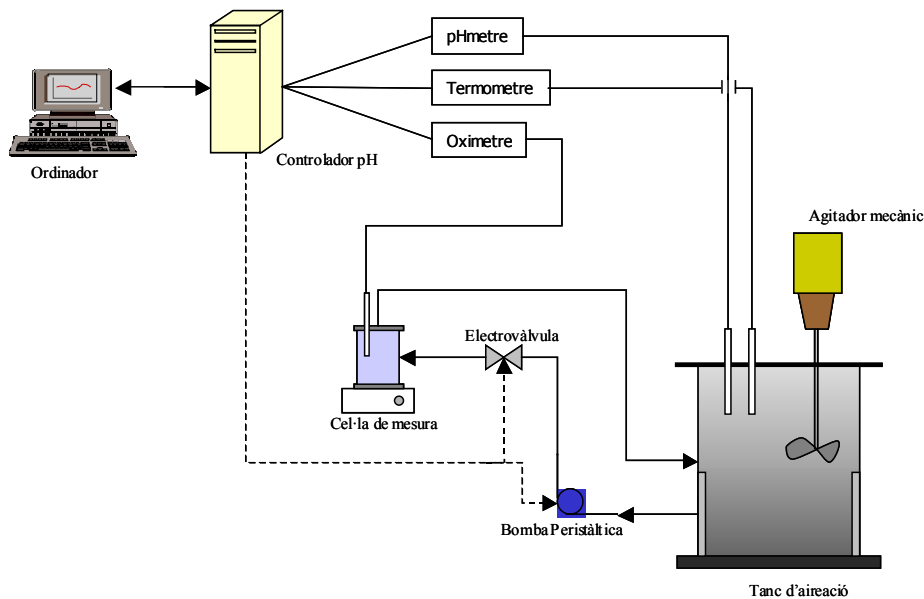


Figura 6.2. Esquema del Respiròmetre Tancat Seqüencial.

Dues bombes d'aire proporcionen l'oxigen necessari en el tanc d'aeració per estar en condicions no limitants d'oxigen dissolt. El sistema consta d'una electrovàlvula que evita que durant la fase de mesura entri aigua oxigenada en la cel·la de mesura. Si es produís això la lectura de la OUR no seria del tot correcta degut a que estaríem tenint aport extra d'oxigen en la cel·la. La temperatura i el pH de l'aigua residual es mesuren cada cinc segons en la cel·la d'aeració.

Les dades enregistrades s'envien a una placa de relés DESIN instruments model pH CONTROLLER R301, que les envia posteriorment a un ordinador personal Pentium I a 133 MHz. 32 Mb RAM. L'ordinador llegeix les dades del port sèrie, calcula de les OURs i genera el senyal de tancar/obrir la vàlvula i parar/engegar la bomba segons les condicions de l'OD i dels temps de bombeig i de mesura.

Per tal d'obtenir els valors d'OD, pH i temperatura normalment s'utilitza una placa d'adquisició de dades analògiques. En el nostre cas, la consorci o controlador de pH actua

com a placa d'adquisició i envia les lectures per port sèrie a l'ordinador. L'avantatge de la consort és que té prou entrades i de rang suficient per acceptar la lectura d'una sonda d'oxigen dissolt, una sonda de temperatura i una sonda de pH, i que ja porta incorporada la capacitat de ser programada com un controlador del pH. El port sèrie envia les dades al controlador a una velocitat de 4800 b/s. Aquesta velocitat és suficient per enviar els 32 bytes de dades que tenim en menys d'uns segon.

Els elements del respiròmetre, amb la seva descripció i les seves especificacions es presenten a continuació:

1-Cel·la de mesura.

Recipient tancat hermèticament de 250 ml de capacitat on es realitza la lectura de l'oxigen dissolt. Consta de dos conductes pels quals entra i surt el fang i una obertura on s'encaixa l'elèctrode de la sonda d'oxigen dissolt.

2-Cel·la d'aeració.

Recipient de 10 litres de capacitat on es produeix l'oxigenació dels fangs actius que volem estudiar. Presenta una rosca interior necessària per fixar l'elèctrode de la sonda de pH i està connectat amb la cel·la de mesura per uns conductes d'entrada i de sortida del fang respectivament. No està segellat de manera hermètica.

3-Agitador magnètic.

Barreja els fangs en la cel·la de mesura per tal de mantenir una barreja homogènia i evitar que decantin els sòlids en suspensió.

Marca: ALC.

Model: Mivar.

43 VA 220 V/50 Hz.

CLASSE I IP 20.

4-Agitador mecànic.

Barreja els fangs en la cel·la d'aeració. La funció és similar a l'agitador de la cel·la de mesura: manté una homogenització dels fangs i evita la sedimentació.

Marca: HEIDOLPH.

Type RZR1.

220 V 50 Hz 77/18 W.

5-Bomba de recirculació.

Element que connecta les dues cel·les i que impulsa els fangs des de la cel·la d'aeració fins a la de mesura. Es tracta d'una bomba tipus centrífuga.

Marca: TOTTON PUMPS.

-220-240 V 50-60 Hz.

-5 WATTS.

-CENT RATED.

-CLASS E B9 5000 PT 11.

-MAX FLOW 10L MAX HD 2.0 M.

6-Bombes d'aeració.

Dues bombes d'aire que proporcionen l'oxigen necessari en el tanc d'aeració per estar en condicions no limitants d'oxigen dissolt.

7-Electrovàlvula.

Dispositiu que evita que durant la fase de mesura entri aigua oxigenada en la cel·la de mesura Si es produís això la lectura de la OUR no seria del tot correcte degut a que estaríem tenint aport extra d'oxigen en la cel·la.

Marca: SIRAI.

Type Z323D.

V 24.

W 10.

RATED 100%.

8-Font d'alimentació de 24 V.

Alimenta l'electrovàlvula.

Marca: Alpha Electronica.

Model: AL399.

-Primari 230 V~ 50 Hz; 300 mA; 69 VA.

-Secundari 24 V=; 1.5 A cont; 2.0 A max 1'.

-Fusible F 500 mA; 250 V~.

9-Controlador de pH. DESIN instruments. pH CONTROLER R301.

Rep les mesures d'OD, pH i temperatura i les envia després a l'ordinador per port sèrie.

-Rangs 0-14 pH, ± 2000 mV, 0 a 100 °C.

-Resolució 0.01 pH, 1 mV, 0.1 °C.

-Precisió ± 0.1 %.

-Compensació manual per teclat i automàtica per sonda Pt 1000

-Sortida analògica. convertidor D/A 8 bit. Programable 0/20 mA o 4/20 mA.

-Comunicació. Optoïllada 150-4800 baud.

-Sortida regulació. 2 relès SCR estat sòlid lliures de potencial 24 V a 240 Vca, 2 A.

-Alimentació 220 V ± 15 % 50-60 Hz.

-IP 65.

10-Ordinador personal.

Llegeix les dades del port sèrie, el càlcul de les OURs i genera el senyal de tancar/obrir la vàlvula i parar/engegar la bomba segons les condicions de l'OD i dels temps de bombeig i de mesura.

-Processador Pentium I a 133 MHz.

-32 Mb RAM.

11-Targeta digital. Advantech PCL-724. Placa de 24 I/O Digitals.

Envia el senyal de control de la bomba i la vàlvula a la placa de relès.

- 24 línies digitals entrada/sortida.
- Senyal sortida:
 - Voltatge lògic alt. 2.4 V (min).
 - Voltatge lògic baix. 0.4 V (max).
 - Corrent nivell alt. -15 mA.
 - Corrent nivell baix. 24 mA.
 - Consum màxim. 0.8 A 5 V.
 - Taxa de transferència màxima. 500 Kb/s.

12-Placa de relès. Advantech PCLD-885. Placa de 16 relès de potència.

Obre o tanca l'alimentació de la bomba i de l'electrovàlvula al commutar dos relès, segons el senyal rebuda de la targeta digital.

- 16 relès de potència (SPST).
- Relès normalment oberts.
- Connector 20 pins.
- Màxima potència de commutació AC: 1250 VA, DC: 150 W.
- Voltatges i intensitats de contacte 3 A/250 V AC, 3 A/30 V DC.
- Alimentació des del PC possible.

13-Sonda de temperatura.

Mesura la temperatura de l'aigua en el tanc d'aeració.

- Termòmetre de resistència Pt 1000.

14-Sonda i elèctrode d'oxigen dissolt.

Mesurador oxigen dissolt.

Rep el senyal de la l'elèctrode d'OD. A continuació la senyal es filtra, s'amplifica i la tracta per enviar-la seguidament a la consor.

- Marca: WTW.
- Model: OXI 340.

- Bateria + alimentació.
- Interfície RS232.
- Rang 0...19.99 mg/L o 0...90.0 mg/L a 0°C (límit de pO₂=1250 mbar).
- Resolució 0.01 mg/L.
- Precisió ±0.5% del valor mesurat ±1 dígit a temperatura entre 5 i 30°C.

- Precisió amb compensació de temperatura <2% (0...40°C).
- Correcció de salinitat 0.0...70.0 Sal.
- Correcció incorporada de pressió 500-1000 mbar.

Sonda d'oxigen dissolt.

Mesura l'OD en el fang de la cel·la de mesura.

- Marca: WTW.
- Model: Cell OX 325.
- Principi de mesura: sonda galvànica.
- Rang 0...50 mg/L O₂, 0...50°C.
- Pressió màxima 6 bar.
- Termistor incorporat.
- Calibració amb aire. Aparell OXI Cal.

15-Sonda de pH.

Elèctrode que mesura el pH del tanc d'aeració.

Elèctrode de vidre d'INNOVATE SENSORS, Inc.

Les figures següents mostren el dispositiu final del respiròmetre en continu

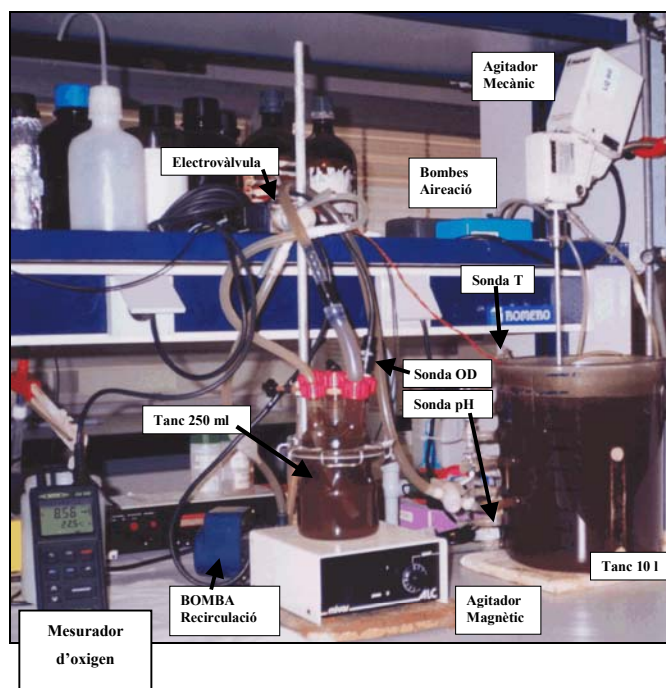


Figura 6.3. Respiròmetre Tancat Seqüencial. Part biològica

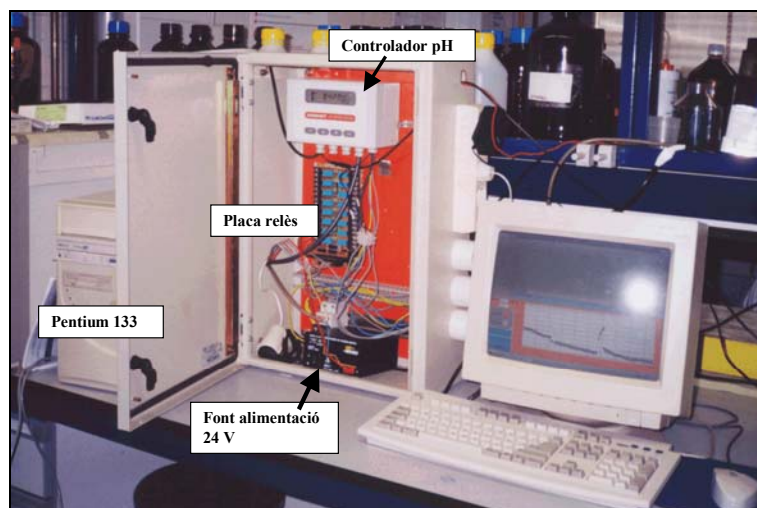


Figura 6.4. Respiròmetre Tancat Seqüencial. Part informàtica

6.4. Simulació de Respirogrames amb el Stella Research

El pas final per la validació del paràmetres cinètics i estequiomètrics trobats és realitzar una calibració amb un software de modelització i simulació. Stella Research 7.03 for Windows és una plataforma de simulació que permet treballar amb diferents tipus de coneixement, crea coneixement i desenvolupa la capacitat de crear coneixement.

6.4.1. Funcionament:

Stella funciona amb un llenguatge molt simple basat en icones gràfiques que permet una millor comprensió de qualsevol procés de tipus dinàmic (reaccions químiques, biològiques...). Per construir un model es disposa de quatre unitats diferents per representar gràficament les relacions que s'estableixen entre elles. Mentre es va dissenyant el mapa, Stella va escrivint les equacions basades en el dibuix que creem.

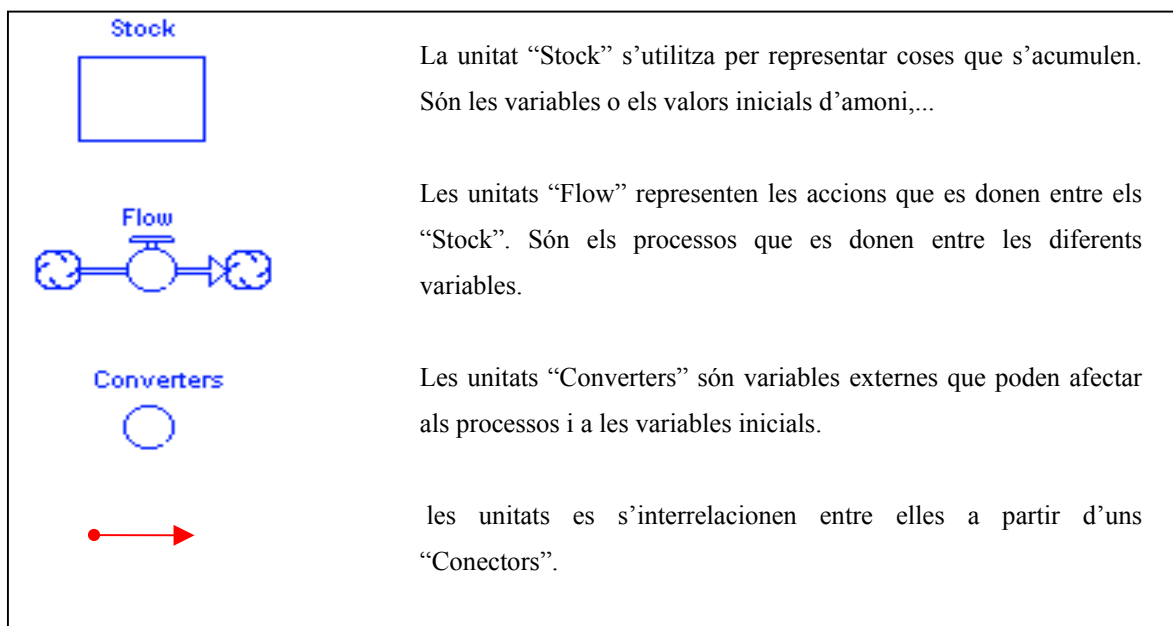


Figura 6.5. Unitats per la construcció d'un model amb Stella Research

Per convertir del mapa/dibuix en un model matemàtic que permeti fer simulacions només caldrà completar-ho amb equacions senzilles, plantejar les gràfiques de valors resultants i determinar els valors inicials de les simulacions.

En un exemple de disseny del procés de Nitrificació les unitats “Stock” correspondrien a la quantitat d’Amoni inicial i la quantitat de NO_3 final, la unitat “Flow” correspondria al procés de transformació, la reacció pròpiament de l’Amoni a NO_3 , i les unitats “Converters” correspondrien als paràmetres que afecten al procés. En la Figura 6.6. es mostra un esquema simplificat de mapa per la simulació de la nitrificació.

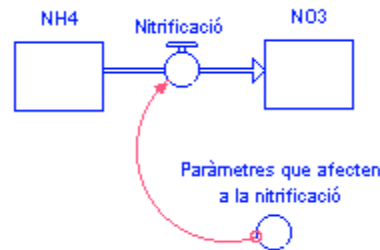


Figura 6.6. Esquema simplificat de model de la Nitrificació

Un cop dissenyat l’esquema i completades les equacions es dona per construït el model. A partir d’aquí es comença a posar a prova l’esquema plantejat.

L’entorn de Stella Research consta de 3 nivells:

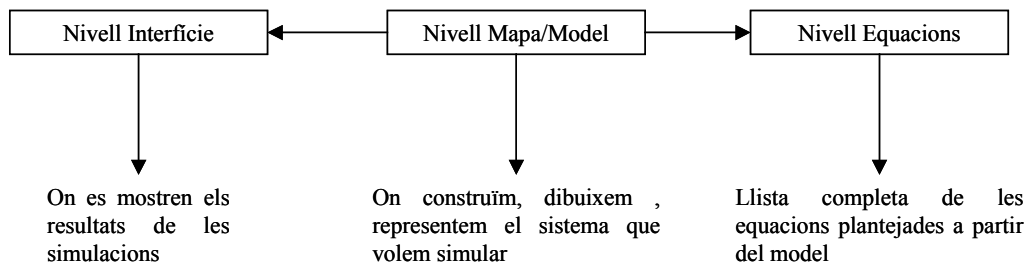


Figura 6.7. Nivells de funcionament de Stella Research

Els resultats de les simulacions es poden mostrar de quatre maneres diferents:

- Com a Diagrames dinàmics o animats.
- Com a Gràfiques de l'evolució de paràmetres al llarg del temps.
- Com a taules de valors numèrics.
- Com a dades numèriques instantànies.

6.4.2. Simulació del Procés de Nitrificació

Seguint la metodologia de treball el primer pas és plantejar gràficament el funcionament del sistema.

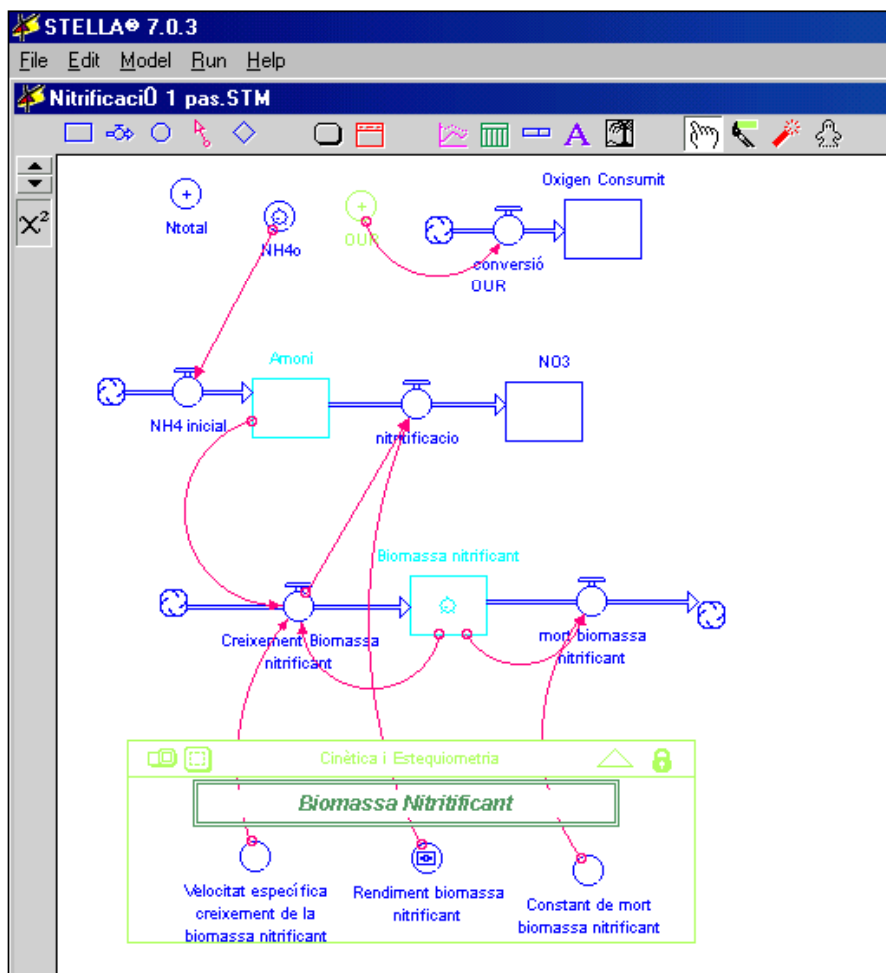


Figura 6.8. Disseny del procés de Nitrificació (Nivell Mapa/Model).

Un cop plantejat gràficament el sistema es creen les equacions matemàtiques que representen el seu funcionament. Amb l'aplicació "Map/Model toggle" el programa planteja de manera automàtica les equacions matemàtiques. En aquest punt cal acabar de completar les equacions dels processos i fixar els valors de les constants que intervenen en el sistema (paràmetres cinètics i estequiomètrics).

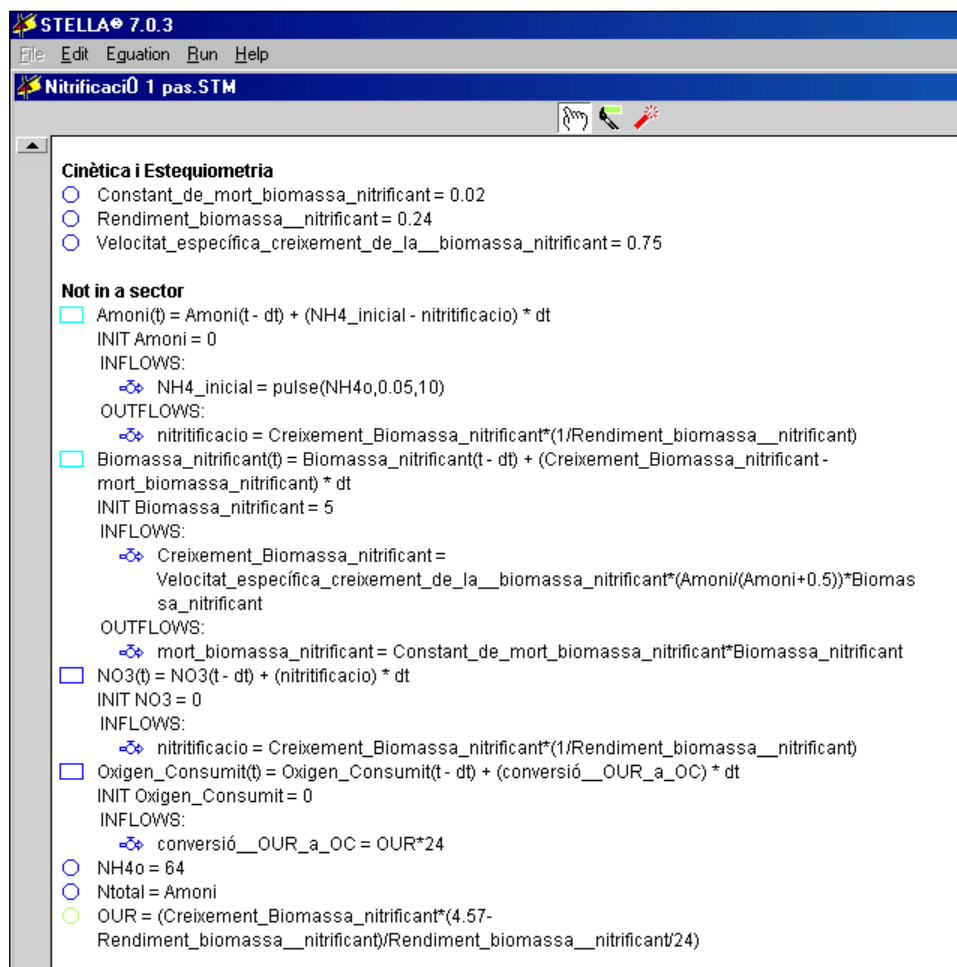


Figura 6.9. Equacions matemàtiques plantejades a partir de l'esquema de la Figura 4. (Nivell Equacions)

Partint d'una concentració inicial d'Amoni (NH_4_0) la biomassa autotròfica nitrificant consumeix aquest amoni a una velocitat determinada. La velocitat de consum d'amoni segueix la següent expressió:

$$\mu_{\text{ nitrificants}} \times \frac{A_{\text{ moni}}}{A_{\text{ moni}} + 0.5} \times \text{Biomassa}_{\text{ Nitrificant}}$$

La forma d'aquesta equació és la del model de simulació ASM1.

Segons ASM1 la producció de N-NO₃ a partir de N-NH₄ depèn del creixement de la biomassa autòtrofa i del rendiment de la biomassa nitrificant segons l'expressió següent:

$$\text{creixement}_{\text{ biomassa}_{\text{ Nitrificant}}} \times \frac{1}{\text{Re n dim ent}_{\text{ biomassa}_{\text{ Nitrificant}}}}$$

A partir de respirogrames experimentals es troba la taxa de consum d'oxigen i l'oxigen consumit del fang. Per tant s'introdueix en el disseny la relació entre l'amoni oxidat i el consum d'oxigen per respiració per relacionar els valors simulats amb els valors trobats experimentalment. A partir de la matriu de Peterssen d'ASM1 es defineix l'expressió que relaciona la nitrificació amb el consum d'oxigen.

$$\text{Creixement}_{\text{ biomassa}_{\text{ Nitrificant}}} \times \frac{4,57 - \text{Re n dim ent}_{\text{ biomassa}_{\text{ nitrificant}}}}{\text{Re n dim ent}_{\text{ biomassa}_{\text{ nitrificant}}}} \times \frac{1}{24}$$

Un cop s'han completat les equacions cal triar la manera de visualitzar les dades que obtindrem en les simulacions. Es poden crear gràfiques que mostrin l'evolució al llarg del temps de:

- OUR
- Oxigen consumit
- Biomassa
- Concentracions de N-NH₄⁺
- Concentracions de N-NO₃⁻

En la pantalla de resultats s'hi inclouen botons controladors que permeten canviar fàcilment els valors del rendiment dels nitrificants, la quantitat de biomassa i la concentració d'amoni inicial.

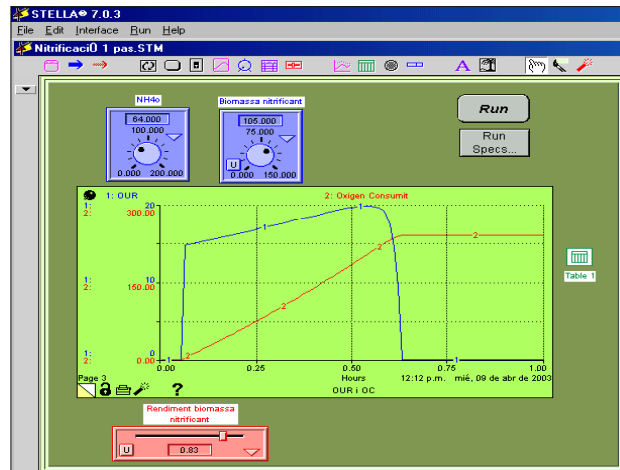


Figura 6.10. Pantalla de resultats (Nivell Interfície).

A partir de les simulacions s'intenta reproduir un respirograma similar als trobats experimentalment partint de les mateixes condicions i variant valor de coeficient estequiomètric de rendiment dels nitrificants i la quantitat de biomassa inicial.

6.4.3. Protocol de Calibració dels Respirogrames

Partint d'un sistema ben dissenyat, amb les corresponents equacions i la interfície de resultats apunt, els passos per dur a terme la calibració del model són els següents.

1. Trobar els valors de velocitat específica dels fangs (μ_A). Introduir el valor del paràmetre en el model.
2. Introduir en el simulador la quantitat d'amoni inicial que hem afegit en l'assaig experimental.
3. Trobar amb el simulador el mateix valor d'oxigen consumit que en els respirogrames experimentals. Partint d'una quantitat d'amoni inicial fixa i variant el valor del rendiment podem fer arribar a coincidir els valors d'OC simulat i experimentals.

4. Un cop fixat el rendiment ajustar la forma de la corba de OUR simulada a l'experimental variant la quantitat de biomassa present en el fang.
5. Quan les corbes s'ajusten l'una amb l'altra haurem determinat els paràmetres cinètics i estequiomètrics que determinen el comportament del fang en aquelles condicions concretes.

Capítol 7. Posada a punt dels dispositius
respiromètrics

Capítol 7: Posada a punt dels Dispositius respiromètrics

En el present capítol es mostra la posada a punt dels dispositius respiromètrics dels quals s'explica la finalitat, la descripció de l'aparell i com es monitoritzen les dades obtingudes. El Respiròmetre Tancat Seqüencial es descriu més exhaustivament degut a la seva major complexitat. A continuació es presenta el programa "Anàlisi Respirometries" amb les aplicacions encaminades cap a la determinació de paràmetres cinètics i estequiomètrics.

7.1. Assaigs respiromètrics: Respirometria Tancada

7.1.1. Finalitat:

El Respiròmetre Tancat serveix per determinar la velocitat de consum d'oxigen OUR en un instant concret. Com ja s'ha esmentat anteriorment l'avantatge principal de la respirometria tancada és la seva robustesa, la senzillesa de la mesura i la seva no dependència enfront els fenòmens de transferència que es donen en el medi estudiat.

7.1.2. Monitorització

La concentració d'oxigen dissolt es mesura en la cèl·lula tancada hermèticament, totalment omplerta de líquid. La velocitat de consum d'oxigen dissolt es determina mitjançant la mesura del pendent, ja que la cèl·lula no rep cap mena d'alimentació exterior:

$$OUR = -\frac{dO_2}{dt}$$

En la Figura 7.1. es pot observar un respirograma típic obtingut en un assaig de respirometria tancada en el qual la concentració inicial d'oxigen dissolt és alta i disminueix al llarg del temps degut a la degradació dels compostos orgànics presents a l'aigua residual.

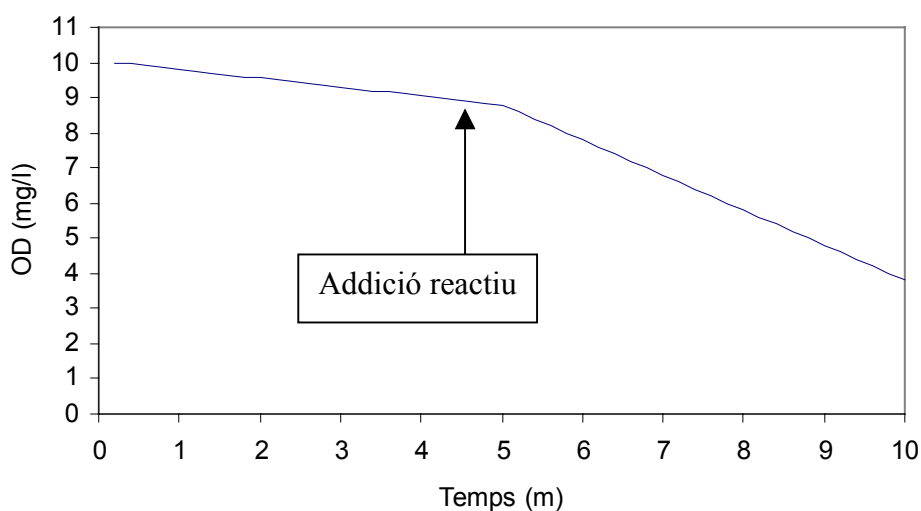


Figura 7.1. Exemple de respirometria tancada

En condicions d'absència de matèria orgànica i nitrogen s'assumeix que la velocitat a la qual disminueix l'oxigen dissolt coincideix amb la OUR endògena (OUR_{en}). Al cap d'un període de temps determinat s'introdueix en la cel·la de mesura un substrat extern tipus 1 que fa que la velocitat de consum d'oxigen experimenti un canvi. El substrat afegit pot consistir en diferents tipus de solucions en funció del que es vulgui estudiar. Per exemple, si s'addiciona una solució concentrada d'amoni es produirà una activació dels microorganismes nitrificants dels fangs fent, que la velocitat de consum d'oxigen deguda a la nitrificació sigui màxima. Si el substrat afegit és una solució concentrada de matèria orgànica fàcilment biodegradable la velocitat de consum d'oxigen coincidirà amb la capacitat màxima dels fangs per degradar aquest tipus de substrat.

7.1.3. Consideracions

El volum reduït de la cel·la petita fa que dur a terme aquests assaigs in situ sigui molt fàcil i pràctic en el cas que es vulguin portar a terme en una EDAR.

El principal inconvenient és que les respirometries tancades només ens proporcionen informació de les capacitat de degradació d'uns fangs en un instant concret, sense poder determinar l'evolució d'aquesta capacitat al llarg del temps.

7.1.4. Aplicacions del respiròmetre tancat

La flexibilitat i senzillesa que caracteritzen els assaigs que es poden fer amb el Respiròmetre Tancat fan que en funció del tipus de substrat que s'utilitzi es puguin dur a terme un gran nombre d'assaigs. El Respiròmetre Tancat es pot aplicar bàsicament en la determinació de:

- Velocitats instantànies de consum d'oxigen

Consisteixen en la mesura de l'activitat respiratòria que presenten uns fangs actius de manera natural.

- Velocitats específiques màximes de creixement

Consisteixen en la mesura de la respiració d'uns fangs actius quan s'hi addiciona un substrat en excés. Se sol utilitzar principalment per avaluar la capacitat nitrificant d'un fang afegint-hi NH_4 i/o NO_2 .

- Presència de biomassa nitrificant

Directament relacionat amb l'apartat anterior es pot determinar per Respirometria Tancada si uns fangs tenen la capacitat de realitzar la nitrificació afegint NH_4^+ a una mostra i determinant si s'observa un canvi en l'activitat de la biomassa.

- Estudis d'inhibició

Comprovar l'efecte dels compostos contaminants en una mostra de fangs actius, per exemple afegint una mostra d'aigua residual en un fang, podem determinar si aquest darrer té la capacitat de degradar els compostos que conté l'aigua residual o al contrari si els contaminants provoquen la inhibició o mort de la biomassa.

7.2. Assaigs respiromètrics: Respirometria Tancada Seqüencial

El Respiròmetre tancat Seqüencial consisteix en una evolució del Respiròmetre Tancat que serveix per determinar la OUR d'uns fangs actius i al mateix temps l'evolució

d'aquestes velocitats al llarg del temps. La instal·lació experimental utilitzada i el software que la controla s'han desenvolupat al llarg d'aquesta tesi i es troba explicada detalladament en el capítol de material i mètodes i en els annexes.

7.2.1. Monitorització

Les cinètiques s'han estudiat a partir de la velocitat de consum d'oxigen dissolt calculades a partir del principi de la respirometria tancada. La concentració d'oxigen dissolt es mesura en la cèl·lula tancada hermèticament, totalment omplerta de líquid. La velocitat de consum d'oxigen dissolt es determina per una simple mesura del pendent ja que la cèl·lula no rep cap mena d'alimentació exterior tal com es mostra en la Figura 7.2:

$$OUR = -\frac{dO_2}{dt}$$

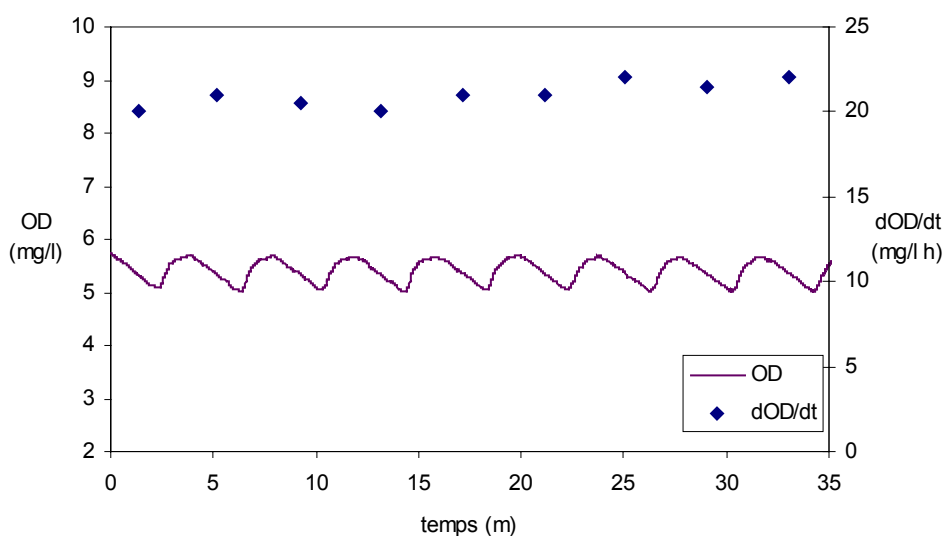


Figura 7.2. Mesura de la velocitat de consum d'oxigen en el Respiròmetre Tancat Seqüencial

A continuació es presenten els programes informàtics que s'han desenvolupat per treballar amb aquest tipus d'assaigs:

1. **“Respiròmetre T.S.”**: consisteix en una aplicació que té com a funció la monitorització i el control on-line del Respiròmetre Tancat Seqüencial.

2. **“Anàlisi Respirometries”**: que té com a funció facilitar l’estudi i la interpretació off-line de les dades obtingudes a partir del programa “Respiròmetre T.S.”

Ambdós programes s’han realitzat amb l’aplicació d’adquisició i control industrial LabWindows de National Instruments. Els respectius codis fonts dels programes es troben en l’Annex 7.

7.2.2. Respiròmetre T.S.

El programa “Respiròmetre T.S.” té dues funcions:

- Automatització del dispositiu experimental Respiròmetre Tancat Seqüencial
- Adquisició de dades i càlcul d’OURS

7.2.2.1. Automatització:

La realització de respirometries tancades de manera seqüencial implica la creació d’un sistema de control i automatització del dispositiu respiromètric. La funció d’aquest sistema és actuar com a comandament que posi en marxa regularment la bomba de recirculació per tal de renovar i reairejar el líquid contingut en la cèl·lula de mesura. Tal com es pot observar en la Figura 7.3. els cicles de funcionament del Respiròmetre Tancat Seqüencial estan compostos per tres fases diferents:

1. Fase de recirculació o de bombeig.
2. Fase d’estabilització.
3. Fase de mesura.

1. Fase de recirculació o de bombeig:

En aquesta fase es posa en funcionament la bomba centrífuga del sistema produint una recirculació del líquid. El fang de la cel·la de mesura és substituït per fang procedent del tanc d’aeració principal cosa que fa que augmenti la concentració

d'oxigen dissolt a l'interior de la cel·la. La durada de la fase de bombeig es pot programar fàcilment a partir del software desenvolupat escollint sempre un temps que superior com a mínim tres vegades el temps de residència hidràulic de la cel·la.

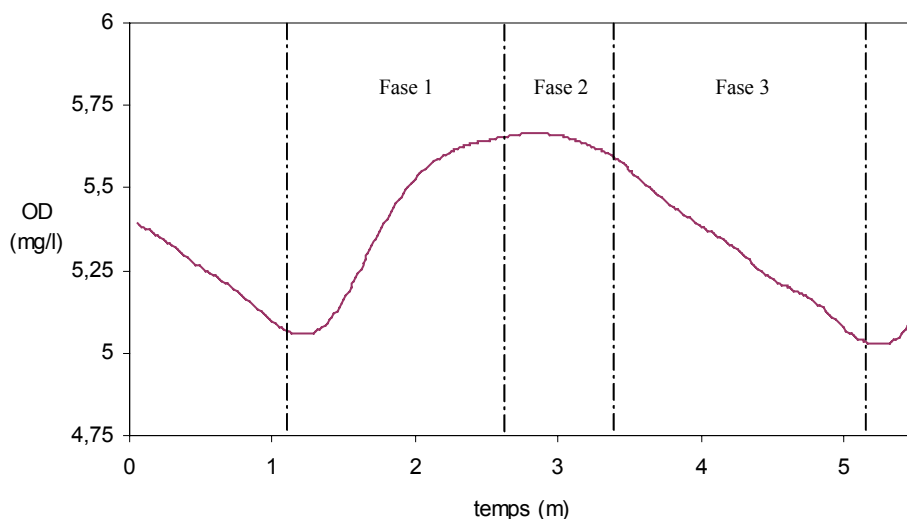


Figura 7.3. Cicle complet de mesura de la concentració d'oxigen dissolt.

2. Fase d'estabilització:

Consisteix en l'interval de temps que es dona entre que es para la bomba de recirculació fins que comença a baixar la concentració d'oxigen dissolt en la cel·la. La durada de la fase de temporització permet evitar una possible influència de la dinàmica de la sonda en la velocitat real de consum d'oxigen que provocaria un error en el càlcul de les OUR. El "Respiròmetre T.S." controla la bomba de recirculació de fangs i l'electrovàlvula que evita el pas de fangs oxigenats a la cel·la de mesura durant la fase de càlcul de la OUR. L'activació alternativa de la bomba o l'electrovàlvula ve donada per una temporització especificable, de cada una de les dues fases o per els valors limitants d'OD com es pot veure en la Figura 7.3.

3. Fase de mesura:

En aquesta fase és en la qual disminueix la concentració d'oxigen dissolt en la cel·la i en la que es calcula la velocitat de consum d'oxigen dissolt del fang. La durada de la fase de mesura es pot controlar segons dos criteris diferents:

1. Una durada màxima del cicle (tres minuts, per exemple)
2. Un límit inferior de concentració d'oxigen dissolt ($2 \text{ mg O}_2/\text{L}$)

En el cas que una d'aquestes 2 condicions es complís s'activa automàticament la bomba i torna a començar la fase de recirculació. La Figura 7.4. mostra el diagrama de funcionament del programa "Respiròmetre T.S."

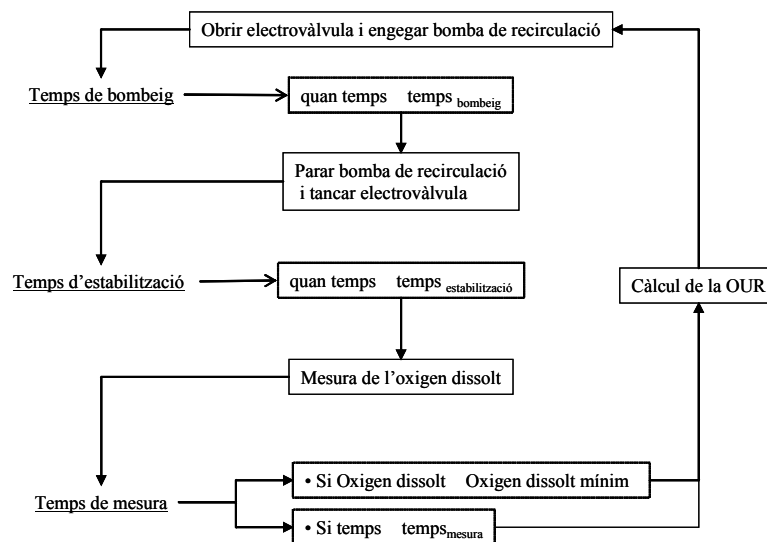


Figura 7.4. Diagrama de funcionament del programa "Respiròmetre T.S."

La mesura del temps és vital per la sincronització del Respiròmetre amb la lectura del port sèrie de l'ordinador, per la comprovació de les condicions de temps de mesura i bombeig, i perquè els temps pels càlculs de les OURs siguin correctes. Windows és un sistema operatiu multitasca que actua repartint el temps de processament entre les diferents aplicacions que té obertes i que interpreta cada aplicació com un procés a executar. Tenir altres aplicacions en funcionament podria interrompre el funcionament del programa. Aleshores, per temporitzar correctament el funcionament del Respiròmetre Tancat Seqüencial, s'ha creat un subprocés amb una prioritat molt alta de

processament que s'executa contínuament i que realitza les instruccions del bucle següent:

- Lectura port sèrie de les dades entrants de oxigen dissolt.
- Càlcul de la OUR.
- Sortides digitals, relacionades amb els temps de mesura, bombeig i estabilització.
- Emmagatzematge de les dades en el fitxer corresponent
- Representació de la OUR en la pantalla principal de l'aplicació.

Aquest bucle espera un segon abans de tornar-se a executar.

7.2.2.2. Adquisició de dades i càlcul de les OURs

El càlcul de múltiples OURs és la segona funció i l'objectiu final del Respiròmetre Tancat Seqüencial. Les OURs s'han de calcular trobant el pendent de la línia de tendència de l'oxigen dissolt en la fase de mesura. Una fase preliminar al càlcul de la OUR és descartar els primers punts de la corba que corresponen a la fase d'estabilització. Com s'ha explicat en l'apartat 7.2.2.1. i també es pot apreciar en la Figura 7.5., l'oxigen dissolt té una tendència clarament corba abans de caure linealment fins que no ha passat un cert temps.

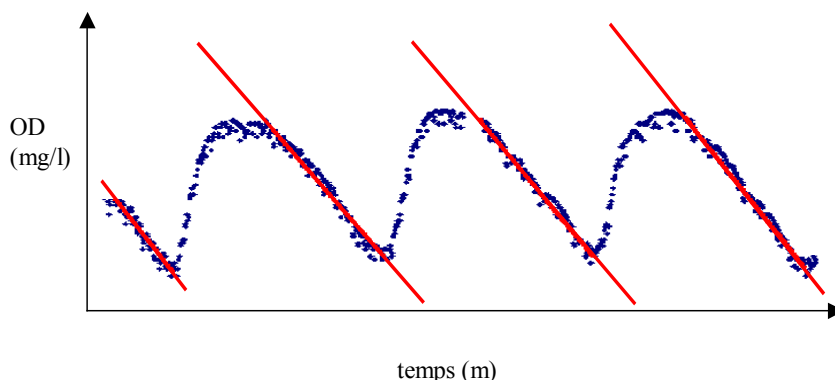


Figura 7.5. Variació d'oxigen dissolt amb les respectives aproximacions lineals en un assaig experimental de respirometria.

El programa “Respiròmetre T.S.” permet decidir quants punts inicials cal descartar en el càlcul de la regressió i com que l’adquisició de punts es produeix cada segon, a cada punt li correspon a un segon, és a dir, que descartar quaranta punts significa descartar els quaranta primers segons de la caiguda d’oxigen dissolt.

El programa adquireix les dades, comprova si es compleixen les condicions de sortida, actuant en cas afirmatiu, i calcula la OUR en cada fase de caiguda d'oxigen dissolt.

Les dades obtingudes s’enregistren en arxius tipus .dat que es creen per emmagatzemar els valors dels pendents trobats en les regressions, el valor del coeficient de correlació R^2 de cada punt, el temps inicial, mig i final, el número de punts utilitzats en el càlcul de la regressió, la data, el pH i la temperatura.

Precisió

Considerant que la precisió de la mesura de l’oxigen dissolt és de l’ordre de 0.5% en la sonda utilitzada, la incertesa en el càlcul de la velocitat de consum d’oxigen és inferior al 5% si aquest càlcul es realitza en una variació d’oxigen d’almenys 1 mg O₂/L.

L’inconvenient del RTS és que la discontinuïtat en la mesura pot perjudicar la mesura de la matèria orgànica degut a que les fraccions fàcilment biodegradables es consumeixen molt ràpidament (només en alguns minuts). No obstant, l’optimització de les seqüències de les fases ens permet calcular i enregistrar una velocitat de consum d’oxigen en temps relativament curts (també uns minuts).

Descripció de l’aplicació “Respiròmetre T.S.”

La pantalla principal del Respiròmetre Servidor és mostra en la Figura 7.6. En la gràfica blava de la part superior es pot seguir l’evolució de la concentració d’oxigen dissolt. En aquesta gràfica es pot variar el rang de visualització vertical de l’eix X. També trobem un petit requadre que ens informa en tot moment de la concentració instantània d’oxigen dissolt.

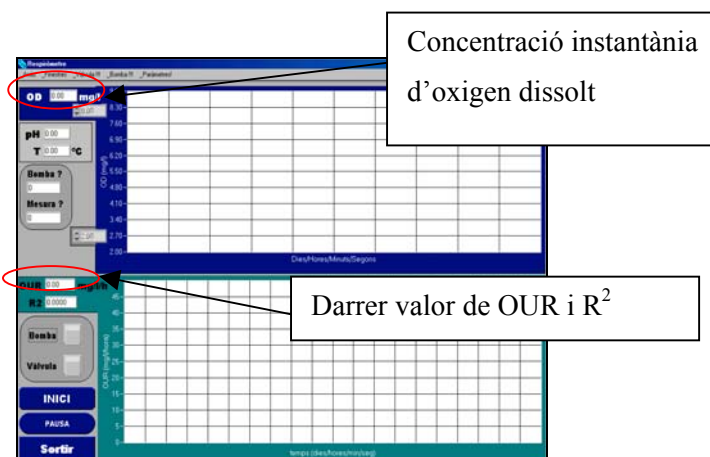


Figura 7.6. Pantalla principal aplicació respirometre servidor

La part inferior de la pantalla mostra la gràfica on es representen les OURs que resulten del càlcul de la disminució d'oxigen dissolt. A mitja alçada i situada en el costat esquerre de la pantalla hi ha una finestreta grisa on s'indica els temps que falta per finalitzar el bombeig o la mesura, en funció del moment del cicle. Sobre aquesta finestreta hi ha un quadre on es mostren els valors instantànis de pH i temperatura mesurats en el reactor airejat.

En la part mitja inferior de la pantalla hi apareix la gràfica on es representen les OURs i un espai on es mostra el valor de la regressió lineal de la darrera respirometria duta a terme conjuntament amb el seu coeficient de correlació. A continuació hi ha unes caselles que indiquen l'estat de la bomba i l'electrovàlvula del sistema. Si el programa està parat o en pausa, permet engegar/parar la bomba i obrir/tancar la vàlvula. Mai permet que la bomba estigui engegada al mateix temps que la vàlvula estigui tancada.

A la Figura 7.7. es mostra el quadre de modificació dels paràmetres de funcionament del programa. En aquesta pantalla es poden modificar els temps de mesura i bombeig del nostre cicle (les unitats són segons), els límits tan superior com inferior de concentració d'oxigen dissolt ($\text{mg O}_2 / \text{L}$) i els punts descartats en la fase de temporització per

calcular la regressió lineal. El programa permet canviar els valors dels paràmetres de funcionament durant l'experiment sense necessitat d'aturar l'assaig.

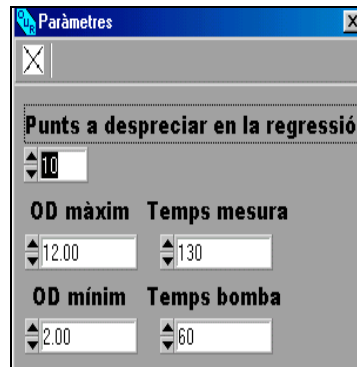


Figura 7.7. Finestra de paràmetres de control

Sota la finestreta de control de funcionament de la bomba o la vàlvula hi ha els botons que serveixen per començar, finalitzar o deixar en pausa un experiment. Només d'iniciar una respirometria el programa demana un nom i ruta dels arxius a grabar.

A més de la pantalla principal del programa també hi ha dues pantalles més de visualització de dades. La primera consisteix en una ampliació de la d'OD i la segona és el mateix però amb les dades de les OURs. Les pantalles de OUR, pH i Temperatura permeten fer zooms i seleccionar punts concrets per veure'n el seu valor i temps mig.

7.3. Programa “Anàlisis Respirometries”

De la mateixa manera que s'ha creat un programa pel control i treball del Respiròmetre Tancat Seqüencial també s'ha desenvolupat un programa per la interpretació dels resultats del “Respiròmetre T.S.”. Consisteix en un software creat específicament per facilitar l'anàlisi off-line dels resultats dels respirogrames que també s'ha realitzat amb l'aplicació d'adquisició i control industrial LabWindows de National Instruments. Aquesta aplicació permet treballar fàcilment sobre les dades obtingudes experimentalment amb el respiròmetre tancat seqüencial. La principal utilitat és que

permet calcular les diferents àrees, que representen els consum de les diferents fraccions de l'aigua residual, i el càlcul directe d'aproximacions exponencials i lineals a les dades obtingudes.

7.3.1. Càlcul d'àrees

Com s'ha vist en l'apartat 4.1., en un respirograma la integral de la corba de la OUR indica la quantitat d'oxigen consumit en l'assaig. El programa permet calcular directament les diferents àrees d'un respirograma mitjançant el mètode de Simpson.

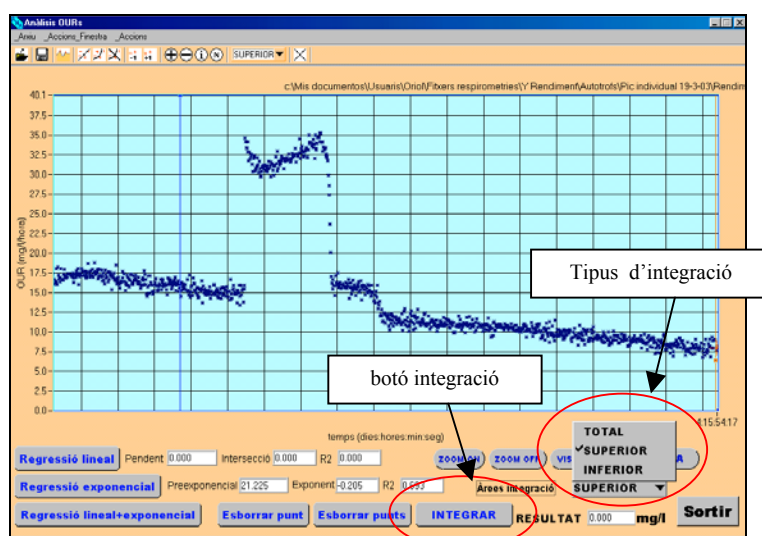


Figura 7.8. Integració d'àrees del programa d'anàlisi de respirometries

Es poden calcular tres tipus d'àrees: la superior, inferior i total (Figura 7.8.). Utilitzant els cursors taronges es delimita l'interval de dades d'on es vol calcular l'oxigen consumit. Es tria l'àrea a determinar i s'obté el consum d'oxigen dissolt (mg/L). Normalment s'assumeix que l'àrea superior coincideix amb l'oxigen consumit per la respiració exògena dels fangs i que l'àrea inferior és l'oxigen consumit per l'activitat endògena. Aquesta opció és fonamental en el càlcul dels paràmetres Y_H i Y_A (Apartats 8.3. i 8.5.).

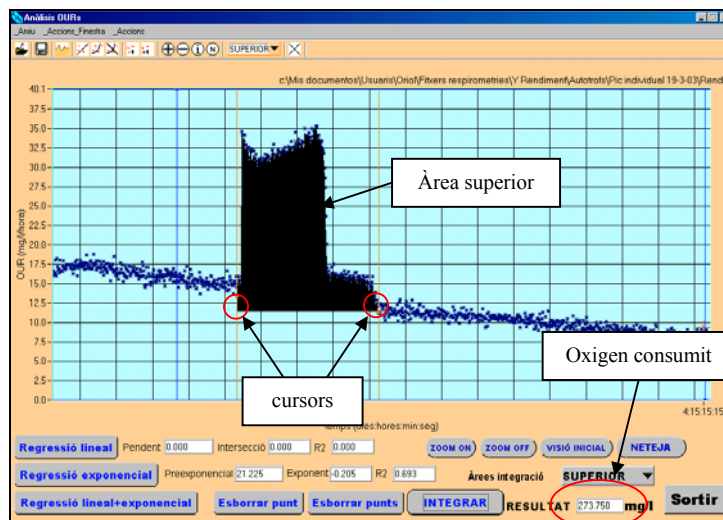


Figura 7.9. Determinació de l'oxigen consumit exogen amb l'aplicació de càlcul d'àrees.

7.3.2. Regressions

El programa permet ajustar de manera automàtica els punts experimentals de OUR a una equació matemàtica que representi el seu comportament. El càlcul de pendents en algunes parts específiques de la corba d'un respirograma permet determinar paràmetres cinètics importants. En condicions favorables els microorganismes creixen de manera exponencial seguint una cinètica de Monod (veure Capítol 3. Models de fangs actius).

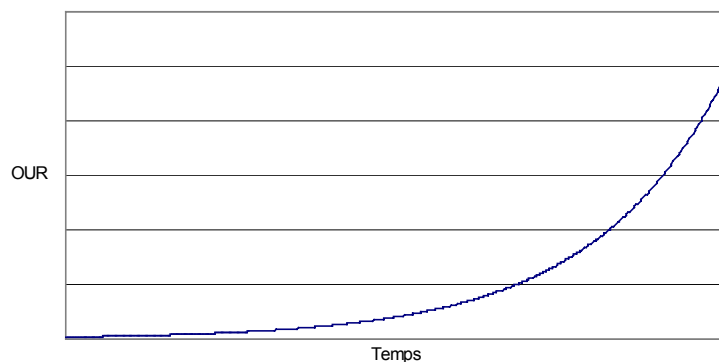


Figura 7.10. Resposta respiromètrica a les condicions favorables d'un fang actiu.

En la determinació de constant de mort dels heteròtrofs K_d , la velocitat específica de creixement dels heteròtrofs $\mu_{\max H}$ i la velocitat específica de creixement dels autòtrofs

$\mu_{\max A}$ cal linearitzar les dades experimentals aplicant logaritme per trobar una recta (veure apartats 8.1., 8.2. i 8.4, Fonament teòric per la determinació de b_H , $\mu_{\max H}$ i $\mu_{\max A}$).

Un cop aplicada la linealització s'obté la següent gràfica.

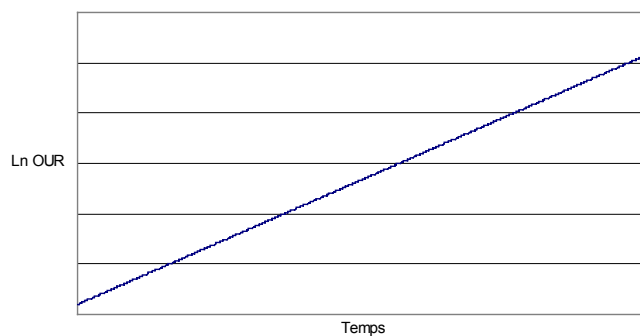


Figura 7.11. Linearització de les OUR experimentals d'un fang actiu en condicions òptimes de creixement.

La recta representada en la Figura 7.11. presenta la següent forma

$$y = a \cdot x + b \quad (7.1.)$$

on **a** és el Ln OUR, el pendent de la recta i coincideix amb la velocitat de creixement específica del fang estudiat.

b és el punt d'intersecció de la recta en l'eix y.

y són els valors de Ln OUR.

x és el temps

Per això l'aplicació permet calcular de manera directa els paràmetres de l'Equació 7.1. a partir d'un respirograma experimental. Tenim el següent assaig on volem determinar la μ_{\max} . Utilitzant els cursors taronges es delimita l'interval de dades on es produeix els creixement exponencial.

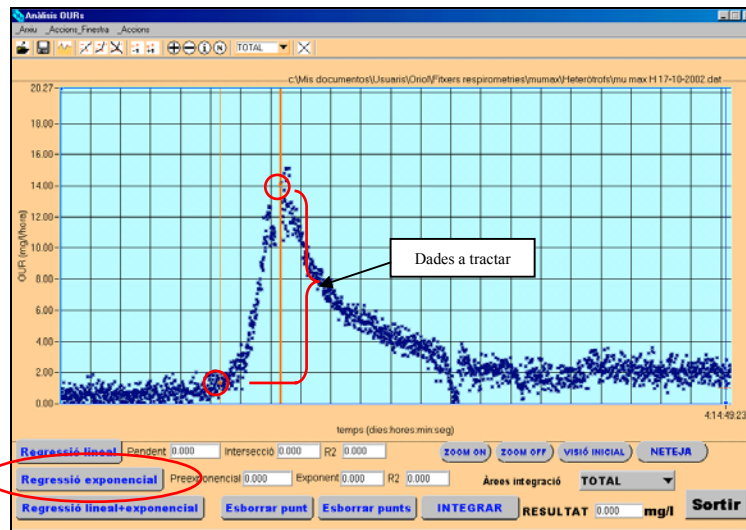


Figura 7.12. Ajust exponencial amb el programa d'anàlisi de respirogrames

Un cop acotat el rang de dades el programa calcula directament l'equació exponencial que determina el comportament dels punts delimitats.

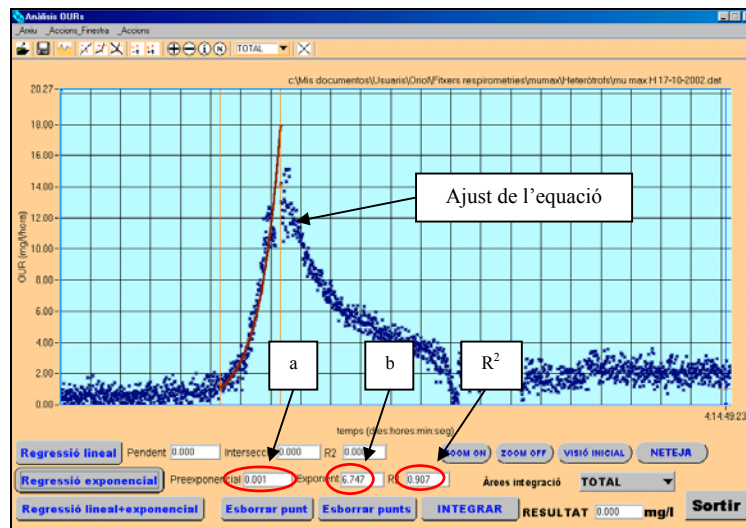


Figura 7.13. Determinació dels paràmetres de l'equació exponencial

L'ajust exponencial té la forma següent

$$y = a \cdot e^{b \cdot x} \quad (7.2.)$$

on els paràmetres a i b són els mateixos que els de l'Equació 1.

a és el Ln OUR, el pendent de la recta i coincideix amb la velocitat de creixement específica del fang estudiat.

b és el punt d'intersecció de la recta en l'eix y.

El programa determina automàticament:

- El valor de **b**, el pendent, o sigui la velocitat de creixement
- El valor de **a**, el punt d'intersecció de l'equació en l'eix d'absises
- El valor de la regressió linear **R²**

Com es veurà més endavant aquesta aplicació resulta una eina molt útil i pràctica a l'hora de determinar els paràmetres cinètics que caracteritzen una mostra de fangs actius.

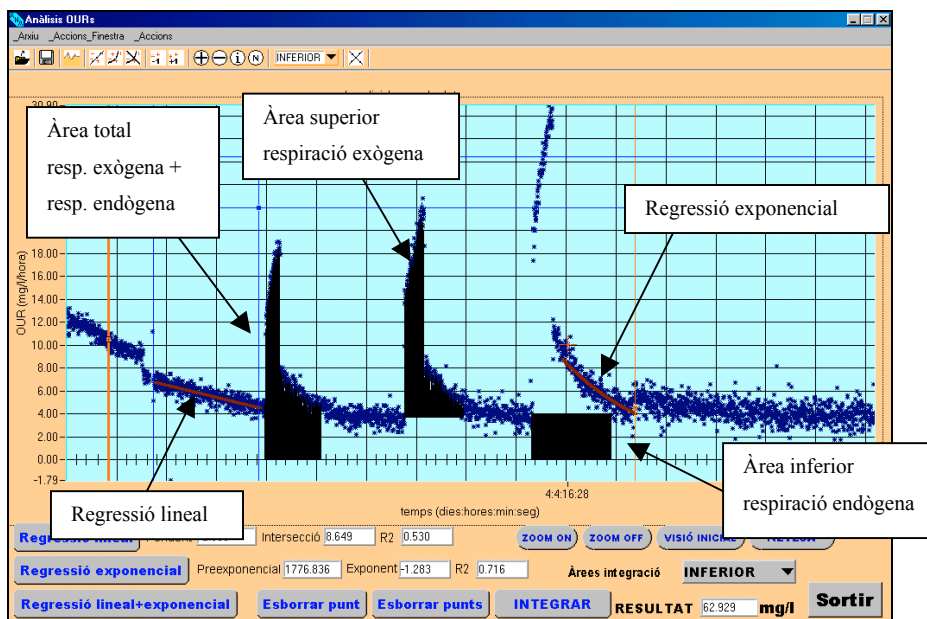


Figura 7.14. Resum de totes les opcions del programa d' "Anàlisi Respirometries"

7.4. Discusió

S'ha creat un Respiròmetre Tancat (RT) per la mesura individual de la velocitat de consum d'oxigen i s'ha desenvolupat un programa informàtic amb llenguatge Delphi

que permet seguir i enregistrar la disminució de l'oxigen dissolt en una mostra de fangs actius. Les dades obtingudes amb el RT queden guardades en un fitxer de dades (format ASCII) per al seu tractament posterior amb un processador de full de càlcul (per exemple M.S. Excell).

Partint de la configuració del RT, s'ha construït un Respiròmetre Tancat Seqüencial (RTS) que permet mesurar de manera semi-contínua la disminució de l'oxigen dissolt en una mostra de fangs. El desenvolupament del RTS ha implicat una major complexitat tècnica, tant a nivell de dispositius físics experimentals com a nivell d'automatització del sistema ja que, utilitzant el llenguatge de programació Labwindows, s'ha creat un software específic per automatitzar el funcionament del RTS al mateix temps que enregistra els valors de respiració del fangs i en calcula les OURs.

De manera paral·lela al RTS s'ha desenvolupat el "Programa d'Anàlisi de Respirometries" (PAR), consistent en un programa informàtic destinat específicament a l'anàlisi off-line dels resultats obtinguts amb el RTS. Aquest software ha sigut creat amb llenguatge Labwindows i les seves funcions són, en primer lloc el càlcul de les diferents àrees d'un respirograma que representen les fraccions de l'aigua residual i, en segon lloc, el càlcul d'aproximacions lineals o exponencials als valors de OUR experimentals.

Capítol 8. Determinació de paràmetres cinètics i
coeficients estequiomètrics

Capítol 8: Determinació de paràmetres cinètics i coeficients estequiomètrics

Com s'ha fet esment repetidament en aquest treball, la velocitat de respiració dels microorganismes en condicions no limitants d'oxigen dissolt està relacionada amb la cinètica dels processos que intervenen en la respiració, i la realització de respirometries en condicions controlades permet trobar (directa o indirectament) els components i paràmetres relacionats amb la modelització dels sistemes de fangs actius. En aquest sentit és molt important l'elecció del tipus de model que es vol utilitzar degut a la interpretació diferent que fan ASM1 i ASM3 de les taxes de respiració, especialment pel que respecta a la determinació de la constant de mort de la biomassa. ASM1 contempla el procés de mort segons el concepte de mort-regeneració cíclica que implica que la biomassa que mor, es degrada a X_S , a continuació a S_S i torna a entrar al sistema; mentre que ASM3 contempla el procés de mort a partir d'un punt de vista lineal en el qual la mort de la biomassa es produeix de manera terminal sense tornar a entrar al sistema (veure Capítol 3). Aquesta dualitat d'interpretació és molt important a l'hora de tractar els respirogrames obtinguts i condiciona el tipus de model que s'utilitzarà en la determinació dels valors dels paràmetres de desaparició de la biomassa.

En aquest capítol es presenten els resultats obtinguts en la determinació dels paràmetres característics cinètics i estequiomètrics de la biomassa. En concret els paràmetres que s'han estudiat són:

Biomassa Heterotròfica

1. les constants de mort k_d i b_H .
2. la velocitat específica màxima de creixement de la biomassa heterotròfica.
3. el rendiment de la conversió de substrat en biomassa heterotròfica.

Biomassa Autotròfica

4. la velocitat específica màxima de creixement de la biomassa autotròfica.
5. el rendiment de la conversió d'amoni en biomassa autotròfica.

8.1. Biomassa Heterotròfica: Constant de mort (k_d i b_H)

La constant de mort dels microorganismes heteròtrofs k_d consisteix en el paràmetre cinètic que ens indica la velocitat específica a la qual desapareixen els microorganismes. Les unitats de k_d són temps^{-1} (d^{-1}). És un paràmetre absolutament necessari a l'hora de caracteritzar un sistema de fangs actius a partir d'un model matemàtic. Per la determinació de k_d ens basarem en la matriu de la Taula 8.1. fonamentada en el model de creixement-mort lineal, sense regeneració que considera que la desaparició de la biomassa heterotròfica inclou un consum d'oxigen proporcional a la quantitat de biomassa present que es mor.

Taula 8.1. Model de creixement – mort lineal, sense regeneració.

Components → Procés ↓	1	2	3	4	3	Velocitat de reacció
	X_{BH}	X_{BA}	S_S	S_{NH}	S_O	
1. Creixement dels heteròtrofs	1		$-\frac{1}{Y_B}$	$-i_{XB}$	$-\frac{1-Y_B}{Y_B}$	$\mu_{maxH} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot X_{BH}$
3. Mort dels heteròtrofs	-1				-1	$k_d \cdot X_{BH}$
Unitats	Biomassa heterotròfica activa ($\text{M(DQO)}\text{l}^{-1}$)	Biomassa autotròfica activa ($\text{M(DQO)}\text{l}^{-1}$)	Substrat fàcilment biodegradable ($\text{M(DQO)}\text{l}^{-1}$)	Nitrogen en forma de NH_4^+ NH_3 ($\text{M(N)}\text{l}^{-1}$)	Oxigen (DQO negativa) ($\text{M(DQO)}\text{l}^{-1}$)	Paràmetres cinètics: Creixement i mort dels heteròtrofs: $\mu_{maxH}, K_S, K_{OH}, k_d$ Paràmetres estequiomètrics: Rendiment heteròtrofs: Y_H

El seguiment de l'oxigen dissolt i de la taxa de respiració en un procés biològic permet obtenir una idea del metabolisme dels microorganismes. L'Equació 8.1. ens mostra el consum global d'oxigen a partir de les consideracions descrites a la Taula 8.1.

$$OUR = \left(\frac{mg \ O_2}{l \cdot d} \right) = -\frac{dO_2}{dt} = \left(\frac{1-Y_H}{Y_H} \cdot \mu_{\max H} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \cdot X_{BH} + k_d \cdot X_{BH} \right) \quad (8.1.)$$

Equació 8.1. Velocitat de consum d'oxigen que s'obté a partir del model de creixement-mort lineal dels microorganismes heterotròfics en un sistema biològic de fangs actius.

El primer terme de l'equació correspon al procés de creixement i es coneix com a OUR exògena (OUR_{exo})

$$OUR_{exo} = \left(\frac{1-Y_H}{Y_H} \cdot \mu_{\max H} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \cdot X_{BH} \right) \quad (8.2.)$$

I el segon terme correspon al procés de mort o OUR endògena (OUR_{end})

$$OUR_{end} = (k_d \cdot X_{BH}) \quad (8.3.)$$

Per tant, la OUR descrita en l'Equació 8.1 es pot presentar com la suma de les Equacions 8.2 i 8.3,

$$OUR = OUR_{exo} + OUR_{end} \quad (8.4.)$$

En condicions endògenes una mostra de fang es caracteritza per l'absència de substrat S_S cosa que fa que l'únic aliment que pot consumir la biomassa siguin els productes resultants de la seva pròpia mort. En aquestes condicions el factor de creixement o terme de Monod (S_S / K_S+S_S) es considera pràcticament nul, cosa que implica que la OUR_{exo} sigui pràcticament negligible, i que la OUR es degui únicament al consum d'oxigen dissolt endogen tal com podem deduir a partir de l'expressió 8.5.

$$S_S \cong 0 \Rightarrow \frac{S_S}{K_S + S_S} \cong 0 \longrightarrow OUR_{exo} = \left(\frac{1-Y_H}{Y_H} \cdot \mu_{\max H} \cdot \frac{\cancel{S_S}}{\cancel{K_S + S_S}} \cdot \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \cdot X_{BH} \right) \cong 0$$

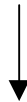


$$OUR \cong 0 + OUR_{END} \longrightarrow \boxed{OUR \cong k_d \cdot X_{BH}} \quad (8.5.)$$

Equació 8.5. Respiració en absència de S_s . Respiració endògena

Segons la descripció dels processos presentats a la Taula 8.1. la variació de la biomassa heterotròfica activa (X_{BH}) depèn de la diferència entre la velocitat de creixement màxim i de la velocitat de desaparició de la biomassa ($\mu_{\max H} - k_d$). Així, en condicions endògenes la formació de biomassa seria:

$$S_s \cong 0 \Rightarrow \frac{S_s}{K_s + S_s} \cong 0 \longrightarrow \frac{dX_{BH}}{dt} = \left(\mu_{\max H} \cdot \frac{\cancel{S_s}}{\cancel{K_s + S_s}} \cdot \frac{S_o}{K_{OH} + S_o} \cdot X_{BH} - k_d \cdot X_{BH} \right) \quad (8.6.)$$



$$\frac{dX_{BH}}{dt} = -k_d \cdot X_{BH} \quad (8.7.)$$

Integrant, trobem la següent expressió :

$$X_{BH} = X_{BH0} \cdot e^{(-k_d) \cdot t} \quad (8.8.)$$

Combinant les Equacions 8.5. i 8.8. tenim:

$$\begin{aligned} OUR_{end} &= k_d \cdot X_{BH} \\ \downarrow \\ OUR_{end} &= k_d \cdot X_{BH0} \cdot e^{-k_d \cdot t} \end{aligned} \quad (8.9.)$$

Linealitzant l'Equació 8.9. tenim:

$$\ln(OUR_{end}) = \ln(k_d \cdot X_{BHO}) + (-k_d) \cdot t \quad (8.10.)$$

Equació 8.10. Velocitat de mort dels microorganismes heteròtrofs

A partir de l'Equació 8.10. es pot representar el $\ln(OUR_{end})$ en front del temps i obtenint una recta de pendent igual a $-k_d$, tal i com es mostra en la Figura 8.1. Cal destacar que l'ordenada a l'origen d'aquesta recta es pot utilitzar pel càlcul de la quantitat de biomassa heterotròfica inicial (X_{BHO})

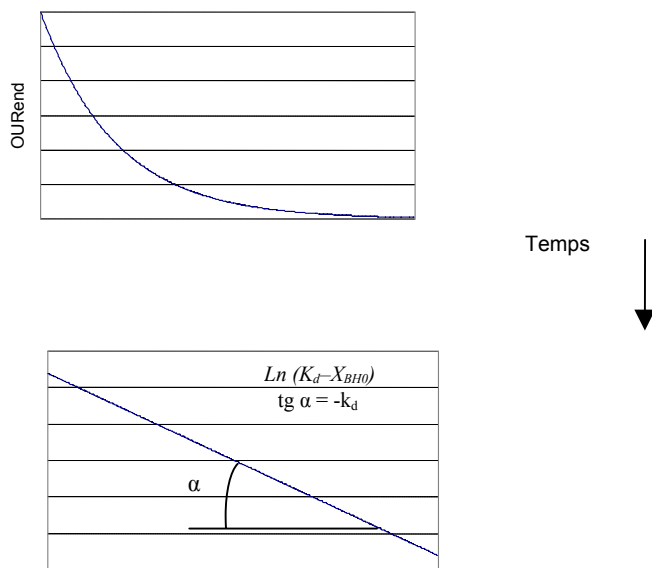


Figura 8.1. Representació de l'Equació 8.10.

El valor de k_d correspon a la constant de mort del model tradicional de mort lineal. Per trobar el valor que utilitza el model ASM1 (concepte de mort-regeneració vist anteriorment) proposat per Henze *et al* (1987):

$$b_H = \frac{K_d}{1 - Y_H(1 - f_p)} \quad (8.11.)$$

on k_d és el coeficient de mort tradicional o mort lineal.

b_H és el coeficient de mort d'ASM1 en el model de mort-regeneració.

Y_H és el rendiment dels microorganismes heteròtrofs (Apartat 8.3).

f_p és la fracció de biomassa que resta inert un cop morta la cèl·lula.

8.1.1. Càlcul de k_d i b_H amb el Respiròmetre Tancat Seqüencial

Segons l'Equació 8.5, la constant de mort és proporcional a la biomassa heterotròfica. Per tant, les condicions inicials de l'assaig consistiran en tenir una gran concentració inicial de fangs per tal d'ajustar les condicions de l'experiment al rang de treball del respiròmetre i poder observar millor el procés. L'assaig consistirà en deixar un fang sense aport de substrat i seguir l'evolució de les velocitat de consum d'oxigen al llarg del temps. Utilitzarem una concentració de biomassa similar a les que ens trobem en les estacions depuradores, entre 1500 i 2000 mg SSV/L. El procediment experimental que se segueix es descriu a continuació:

- Aplicar als fangs el pretractament específic tal i com es descriu en l'Annex 1.A
- Dipositar 10 litres de fangs en el tanc d'aeració.
- Afegir la quantitat necessària d'ATU per inhibir l'activitat dels microorganismes amonioxidants (20 mg/L)
- Aplicar la metodologia de l'assaig respiromètric tal i com s'indica en l'Annex 1.B.

El respirograma que s'obté mostra com la velocitat de OUR disminueix molt lentament de manera proporcional a la desaparició de la biomassa heterotròfica.

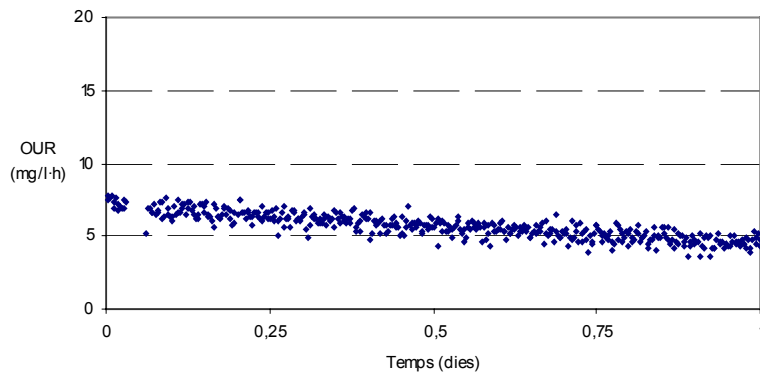


Figura 8.2. Disminució de la velocitat de consum d'oxigen

Com hem vist en l'apartat anterior per trobar el valor de k_d cal aplicar logaritme neperià als valors de OUR i trobar el pendent de la recta que formen. Amb l'opció per ajustar els punts a una equació exponencial del programa d' "Anàlisi Respiromètries" determinem el valor que pren la constant de mort en els fangs estudiats.

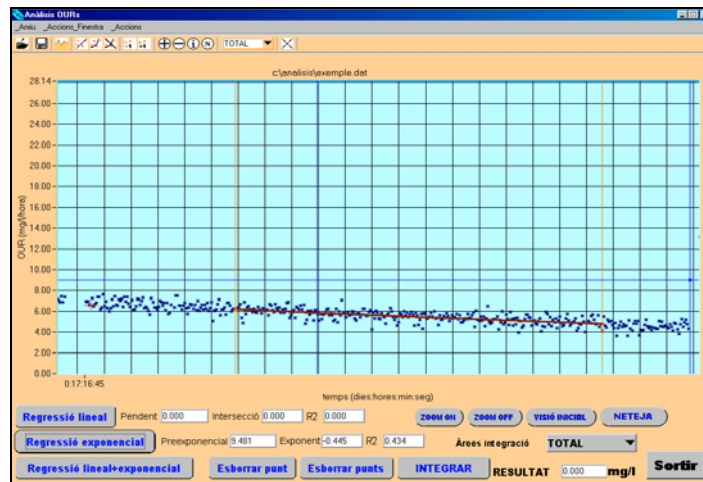


Figura 8.3. Determinació de la velocitat de mort de la biomassa heterotròfica.

8.1.2. Experiments

Aquesta metodologia de treball es va aplicar en set casos diferents al llarg de l'any 2002 els resultats dels quals es mostren a la Taula 8.2. Els experiments es van dur a terme amb fang procedent del Reactor biològic de l'EDAR de Girona. Els respirogrames

individuals obtinguts en cada assaig es troben en l'Annex 2.D. L'EDAR de Girona presenta una configuració de tipus Fangs Actius Convencional que tracta bàsicament aigües residuals urbanes i, tot i que no està dissenyada per eliminar el nitrogen, pot arribar a nitrificar quan les condicions ambientals són favorables.

Taula 8.2. Determinació de la constant de mort de la biomassa heterotròfica

Nº assaig	SST (mg/L)*	Valor k_d (d^{-1})	Coefficient R^2	Valor b_H (d^{-1})	OUR inicial (mg/L·h)	Durada assaig (h)
1	N/D	0.657	0.735	2.16	9.1	12
2	N/D	0.945	0.956	3.11	32.56	15
3	N/D	0.778	0.776	2.56	17.96	7.75
4	2000	0.463	0.851	1.52	7.94	58.4
5	1990	1.140	0.833	3.75	9.22	21.75
6	1766	0.648	0.925	2.13	13.84	48
7	2337	0.588	0.858	1.93	19.91	27.5
Valor mig k_d		0.745	Valor mig b_H	2.45		
Metcalf and Eddy (2003) k_d 0.06 - 0.15 d^{-1}						
Ref. bibliogràfiques: Dold and Marais (1986) k_d 0.24 d^{-1} .						
Grady (1999) k_d 0.4 d^{-1}						

N/D: No disponible

A la taula anterior s'observa com els valors trobats de k_d presenten una variabilitat notable tot i tenir l'origen en la mateixa instal·lació depuradora. El valor màxim trobat correspon a l'assaig N°5 en qual trobem una k_d de 1.140 d^{-1} , i el valor mínim correspon a l'assaig N°4 amb un valor de 0.463 d^{-1} . Comparant els valors de k_d obtinguts experimentalment amb els trobats a la literatura es pot veure que els valors bibliogràfics són inferiors als trobats amb el respiròmetre. Metcalf and Eddy (2003) proposen un rang que varia des de 0.06 fins a 0.15 d^{-1} i Dold and Marais (1986) donen el valor de k_d de 0.24 d^{-1} . El valor bibliogràfic més proper als resultats experimentals correspon a Grady (1999) que proposa 0.4 d^{-1} com a constant de desaparició de la biomassa heterotròfica.

Evidentment, la constant de mort és característica de la biomassa i el seu valor depèn de les condicions pròpies de funcionament de cada sistema. El mètode de determinació a partir del RTS produeix una sobreestimació del paràmetre k_d , i per extensió de b_H , en relació als valors bibliogràfics trobats.

8.1.3. Càlcul de k_d i b_H amb el Respiròmetre Tancat

Donat que la constant de mort és proporcional a la biomassa (Equació 8.5.), les condicions inicials de l'assaig de determinació de k_d - b_H a partir del respiròmetre tancat (veure Capítol 7) seran tenir una gran concentració inicial de fangs per poder observar millor el procés de respiració. De manera concreta, l'assaig consisteix en deixar un fang amb aeració i sense aport de substrat durant un període llarg de temps i seguir-ne l'evolució de la capacitat de consum d'oxigen a partir de respirometries tancades fetes en intervals de 2-3 dies. Per dur-ho a terme omplim un recipient suficientment gran amb 20 litres de fangs actius de l'EDAR de Girona que es deixen decantar per tal de tenir una concentració més alta de sòlids en suspensió. Un cop decantats traiem el sobrenadant i ens quedem amb 10 litres de fang concentrat. El procediment experimental que se segueix es mostra a continuació:

1. Dipositar 10 litres de fang concentrat en un tanc amb aeració i agitació suficient.
2. Afegir la quantitat necessària d'ATU per inhibir l'activitat dels amoni oxidants (20 mg/L)
3. Agafar 300 ml de fangs airejat.
4. Col·locar el fang en el Respiròmetre tancat.
5. Fer un assaig respiromètric segons el protocol descrit en l'Annex 1.D.
6. Repetir des del punt 3. cada 2 dies aproximadament durant el temps que s'hagi considerat adient.

La Figura 8.4. ens mostra un respirograma obtingut en un assaig individual de respirometria tancada. S'observa com la concentració d'oxigen dissolt disminueix de manera constant i que, després de l'addició de substrat (S_S), la velocitat de disminució

de la concentració d'oxigen augmenta degut a que els microorganismes troben un excés d'aliment.

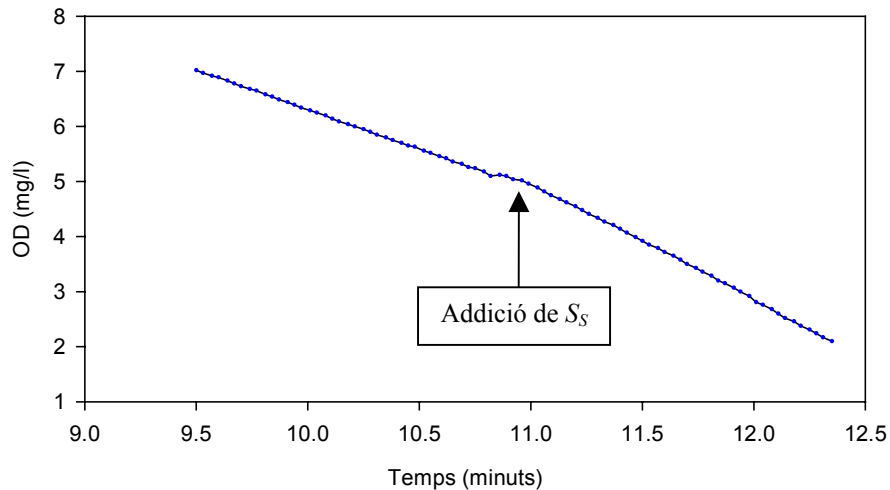


Figura 8.4. Respirograma obtingut en l'assaig del 22-7-2002

La velocitat de consum d'oxigen dissolt es troba ajustant el pendent de la baixada d'oxigen a l'equació d'una recta $y = a \cdot x + b$, on el paràmetre a coincideix amb la velocitat de desaparició de l'oxigen. La Figura 8.5.A. ens mostra la velocitat de desaparició d'oxigen dissolt en condicions endògenes i els valors que pren la recta de regressió ajustada mentre que la Figura 8.5.B. mostra la velocitat de desaparició d'oxigen en condicions d'excés de substrat fàcilment biodegradable i els valors que pren la recta de regressió ajustada.

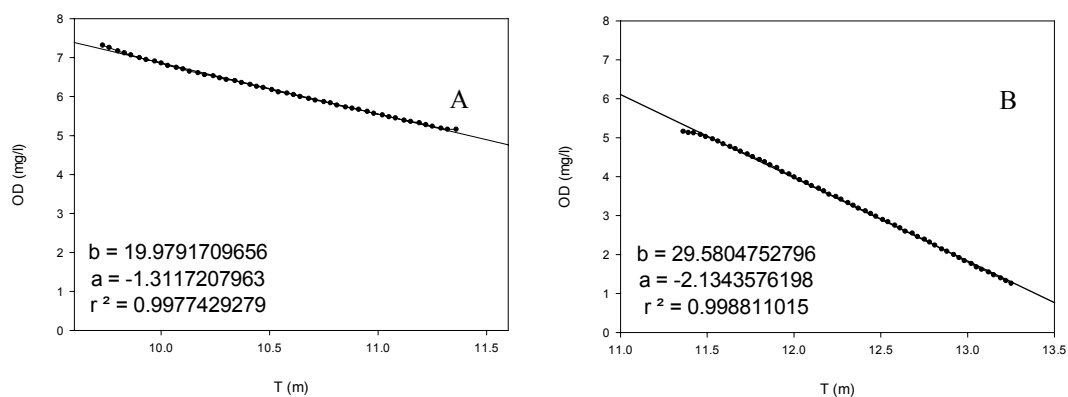


Figura 8.5. A. Velocitat consum d'oxigen en condicions endògenes; B. Velocitat de consum d'oxigen en condicions d'excés de substrat.

8.1.4. Experiments

Durant el període comprès entre juny i juliol del 2002 es van fer un total de nou assaigs respiromètrics per tal de controlar l'evolució de la OUR endògena i la OUR exògena al llarg del temps. A la Taula 8.3. es troben les principals dades d'aquests assaigs individuals:

Taula 8.3. OUR obtingudes en l'assaig de k_d utilitzant el respiròmetre tancat

Nº Assaig	Data	Temps (dies)	OUR endògena (mg/L·h)	OUR excés de substrat (mg/L·h)
1	22-7-2002	0.00	77.838	128.658
2	23-7-2002	1.09	47.262	61.83
3	24-7-2002	1.86	31.386	41.622
4	26-7-2002	4.16	12.63	20.046
5	30-7-2002	7.85	9.342	12.708
6	31-7-2002	8.81	9.186	10.674
7	1-8-2002	9.85	9.252	8.322
8	2-8-2002	10.85	6.402	6.42
9	5-8-2002	14.04	4.4064	4.266

Els valors de la Taula 8.3. es troben representats a la Figura 8.6. en la qual s'observa com la velocitat de respiració, tant endògena com amb excés de substrat, disminueix de manera exponencial al llarg del temps.

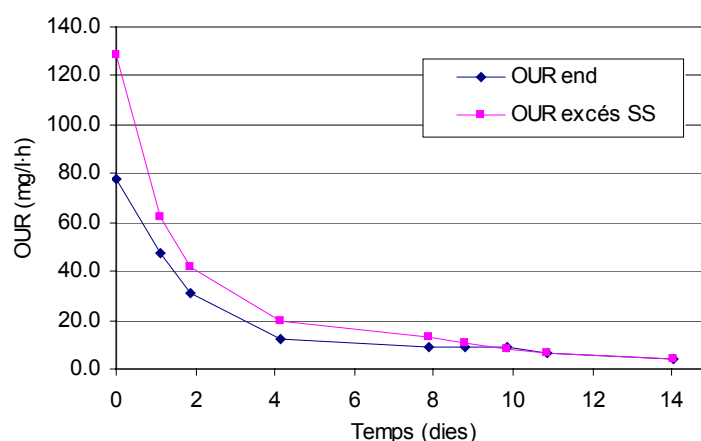


Figura 8.6. Evolució de les OURs en l'assaig de k_d utilitzant el Respiròmetre Tancat

A partir de l'Equació 8.10., que descriu com a partir del logaritme neperià a les OURs s'obté un recta el pendent de la qual coincideix amb el valor de k_d , trobem els valors de k_d i b_H en aquest assaig (Taula 8.4.)

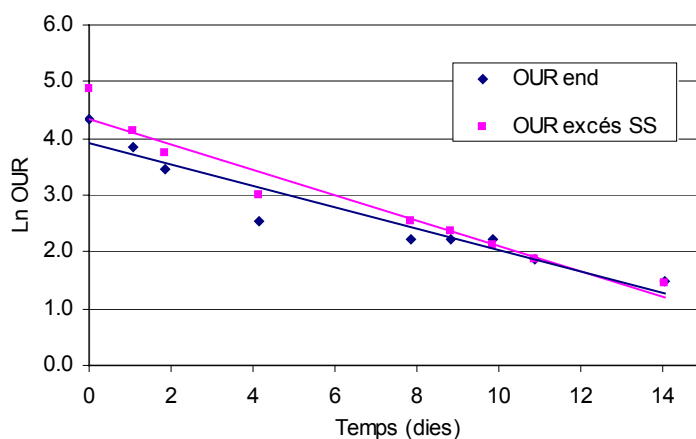


Figura 8.7. Linearització dels valors de OURs en l'assaig de k_d utilitzant el Respiròmetre Tancat

Amb l'aplicació d'aquesta metodologia, els valors de k_d i b_H trobats són més propers als proposats per la bibliografia. El model ASM3 proposa com a valor de la constant de mort 0.2 d-1 a 20°C de temperatura i el valor determinat a partir d'aquest assaig és lleugerament inferior, 0.18 d-1. De la mateixa manera, ASM1 inclou per defecte una b_H de 0.62 d-1 a 20°C i el valor determinat experimentalment és de 0.61 d-1.

Taula 8.4. Valors de k_d de b_H

	k_d (d ⁻¹)	R ²	b_H (d ⁻¹)
OUR endògena	0.188	0.9071	0.61
OUR excés de substrat	0.224	0.9469	0.73

Els resultats indiquen que la metodologia del Respiròmetre Tancat resulta més fiable a l'hora d'obtenir resultats en la determinació de les constants de mort de la biomassa.

8.1.5. Discussió

S'ha comprovat que la determinació del paràmetre k_d amb el RTS presenta dificultats. Les complicacions radiquen en el fet que el RTS presenta problemes tècnics i de

manteniment quan la concentració de fangs dins el dispositiu és alta (superior als 3000 mg/L de SST) i aquesta és una condició inicial indispensable per la correcta determinació de k_d . Així doncs no s'ha pogut trobar una combinació de paràmetres de funcionament que permeti compaginar les restriccions tècniques del RTS amb la fiabilitat de valors obtinguts. Per aquestes raons s'ha optat per utilitzar el RT en la determinació de k_d perquè, tot i l'inconvenient de la durada dels assaigs, s'obtenen resultats més satisfactoris.

A partir dels assaig realitzats amb el RT s'ha comprovat que en el càlcul de la k_d , és indispensable tenir altes concentracions inicials de sòlids en suspensió, superiors a 4500 mg SSV/L, per tal de que el procés de mort de la biomassa provoqui una resposta respiromètrica suficient per ser mesurada amb fiabilitat.

A partir dels diferents assaigs, s'han elaborat els protocols per la determinació de la constant cinètica k_d i b_H utilitzant tant el RTS (Annex 1.B.) com el RT (Annex 1.D.). Els respirogrames obtinguts a partir de l'aplicació dels protocols es presenten en l'Annex 1.C. i Annex 1.E. d'aquest document.

En l'estudi dels fangs de l'EDAR de Girona, s'ha determinat el valor de la constant de k_d i b_H de manera que els resultats obtinguts amb el RT s'assemblen als valors trobats a la bibliografia.

8.2. Biomassa Heterotròfica: Velocitat específica màxima de creixement μ_{maxH}

El paràmetre μ_{maxH} determina la velocitat màxima a la qual poden créixer els microorganismes heterotròfics i per tant, està relacionat, juntament amb les constants de mort, amb la producció de fangs i la capacitat d'eliminació de matèria orgànica del procés de fangs actius. Per tal de trobar μ_{maxH} ens basarem novament en la matriu de la Taula 8.1 que es fonamenta en el model de creixement-mort lineal sense regeneració descrit en el Capítol 3.

Taula 8.1: Model de creixement-mort lineal.

Components > Procés	1 X_{BH}	2 X_{BA}	3 S_S	4 S_{NH}	3 S_O	Velocitat de reacció
1. Creixement dels heteròtrofs	1		$-\frac{1}{Y_H}$	$-i_{XB}$	$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$	$\mu_{maxH} \cdot \frac{S_S}{K_S+S_S} \cdot \frac{S_O}{K_O+S_O} \cdot X_{BH}$
2. Mort dels heteròtrofs	-1				-1	$k_d \cdot X_{BH}$
Unitats	Biomassa heterotròfica activa (M(DQO)l ⁻¹)	Biomassa autotròfica activa (M(DQO)l ⁻¹)	Substrat fàcilment biodegradable (M(DQO)l ⁻¹)	Nitrogen en forma de NH_4^+ NH_3 (M(N)l ⁻¹)	Oxigen (DQO negativa) (M(DQO)l ⁻¹)	Paràmetres cinètics: Creixement i mort dels heteròtrofs: $\mu_{maxH}, K_S, K_{OH}, k_d$ Paràmetres estequiomètrics: Rendiment heteròtrofs: Y_H

El seguiment de l'oxigen dissolt i la taxa de respiració en un procés biològic permet obtenir una idea del metabolisme dels microorganismes. L'Equació 8.1. ens mostra el consum global d'oxigen que s'obté a partir de la matriu de la Taula 8.1

$$OUR \left(\frac{mg \ O_2}{l \cdot d} \right) = -\frac{dO_2}{dt} = \left(\frac{1-Y_H}{Y_H} \cdot \mu_{maxH} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \cdot X_{BH} + k_d \cdot X_{BH} \right) \quad (8.1.)$$

Equació 8.1. Velocitat de consum d'oxigen segons la interpretació de la Taula 8.1.

Com hem vist en l'apartat anterior, el primer terme de l'Equació 8.12. correspon al procés de creixement i es coneix com a OUR exògena, i el segon terme correspondria al procés de mort o OUR endògena. Si la presència de matèria orgànica fàcilment biodegradable és pràcticament nul·la ens trobem en condicions endògenes i l'Equació 8.12. es redueix a:

$$\text{Si } S_S \downarrow \downarrow \downarrow \Rightarrow \frac{S_S}{K_S + S_S} \cong 0 \quad \rightarrow \quad OUR = \left(\frac{1-Y_H}{Y_H} \cdot \mu_{maxH} \cdot \frac{\cancel{S_S}}{\cancel{K_S + S_S}} \cdot \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \cdot X_{BH} + k_d \cdot X_{BH} \right)$$

\downarrow
 0

$$OUR = (k_d \cdot X_{BH}) \quad (8.5.)$$

Però si disposem de concentracions de S_S i Oxigen dissolt elevades, els termes de Monod per S_S i oxigen dissolt (S_S/K_S+S_S i S_O/K_O+S_O) s'aproximen a la unitat i llavors el consum d'oxigen en aquesta situació es descriu a partir de l'Equació 8.14. resultant que aquest consum depèn del rendiment heterotròfic Y_H , de la diferència entre velocitat específica màxima de creixement (μ_{maxH}) i la velocitat de mort (k_d), i de la quantitat de biomassa heterotròfica present en el fang (X_{BH}).

$$\text{Si } S_S \geq K_S \Rightarrow \frac{S_S}{K_S + S_S} \cong 1 \quad \text{i} \quad S_O \geq K_O \Rightarrow \frac{S_O}{K_O + S_O} \cong 1$$



$$OUR = \left(\frac{1 - Y_H}{Y_H} \cdot \mu_{\max H} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \cdot X_{BH} + k_d \cdot X_{BH} \right)$$

\downarrow \downarrow
 ≈ 1 ≈ 1

$$OUR = \left(\frac{1 - Y_H}{Y_H} \cdot (\mu_{\max H} + k_d) \cdot X_{BH} \right)$$

(8.12.)

Si a més a més la concentració inicial de biomassa (X_{BH0}) és molt baixa s'obtenen valors inicials de OUR baixes i s'observa com la respiració dels microorganismes augmenta exponencialment fins a arribar a un màxim i que, un cop consumit tot el substrat, la respiració disminueix progressivament ja que torna a trobar-se en condicions endògenes. La velocitat màxima de creixement dels heterotròfics es calcula en l'interval entre l'addició i la finalització del substrat tal com s'indica a la Figura 8.8.

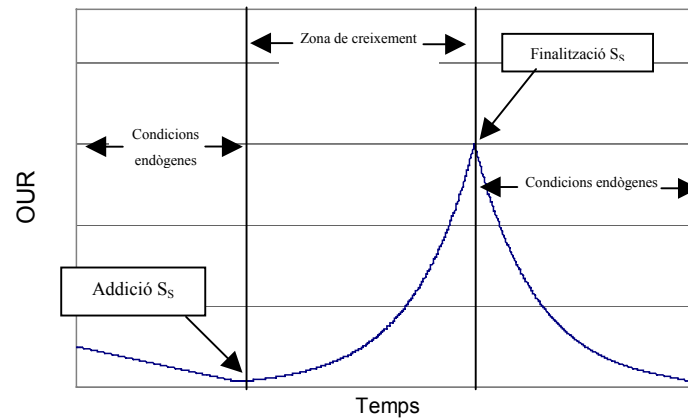


Figura 8.8. Evolució teòrica de la OUR en un assaig de determinació de $\mu_{\max H}$

Segons la descripció dels processos de la Taula 8.1., la variació de la biomassa heterotròfica en condicions no limitants de Substrat i Oxigen dissolt al llarg del temps

depèn de la diferència entre la velocitat de creixement màxim i la velocitat de mort ($\mu_{\max H} - k_d$), tal i com es mostra en l'expressió 8.13.:

$$\frac{dX_{BH}}{dt} = \left(\mu_{\max H} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \cdot X_{BH} - k_d \cdot X_{BH} \right)$$

↓

$$\boxed{\frac{dX_{BH}}{dt} = (\mu_{\max H} - k_d) \cdot X_{BH}} \quad (8.13.)$$

Integrant trobem la següent expressió:

$$X_{BH} = X_{BH0} \cdot e^{(\mu_{\max H} - k_d) \cdot t} \quad (8.14.)$$

On X_{BH0} és la concentració de biomassa inicial

La representació gràfica de l'Equació 8.16 es mostra a la Figura 8.9, on es pot veure que la biomassa, en condicions favorables, experimenta un creixement exponencial:

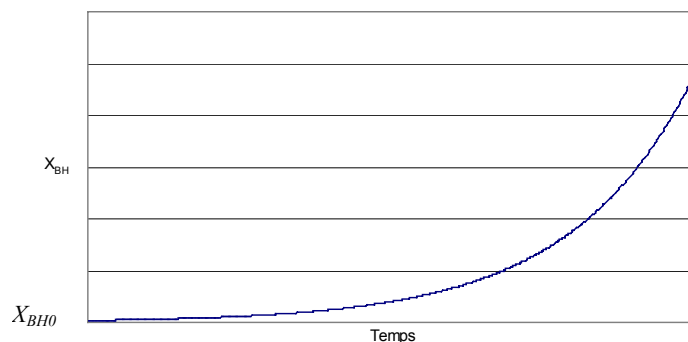


Figura 8.9. Creixement de la biomassa heterotròfica segons l'Equació 8.14

Com hem vist abans en condicions d'excés de substrat i d'oxigen dissolt, l'Equació 8.12 representa la velocitat de consum d'oxigen que es produeix

$$OUR = \frac{1 - Y_H}{Y_H} \cdot (\mu_{\max H} + k_d) \cdot X_{BH} \quad (8.12.)$$

En la combinació de les Equacions 8.12 i 8.14. se substitueix el factor X_{BH} .

$$OUR = \frac{1 - Y_H}{Y_H} \cdot (\mu_{\max H} + k_d) \cdot X_{BH0} \cdot e^{(\mu_{\max H} - k_d) \cdot t} \quad (8.15.)$$

I linealitzant, s'obté l'Equació 8.16.

$$\ln[OUR] = \ln\left(\frac{1 - Y_H}{Y_H} \cdot (\mu_{\max H} + k_d) \cdot X_{BH0}\right) + (\mu_{\max H} - k_d) \cdot t \quad (8.16.)$$

A partir de l'Equació 8.16. es pot representar el $\ln(OUR)$ enfront del temps obtenint una recta de pendent positiu que coincideix amb el terme $\mu_{\max H} - k_d$, tal i com es pot veure a la Figura 8.10.

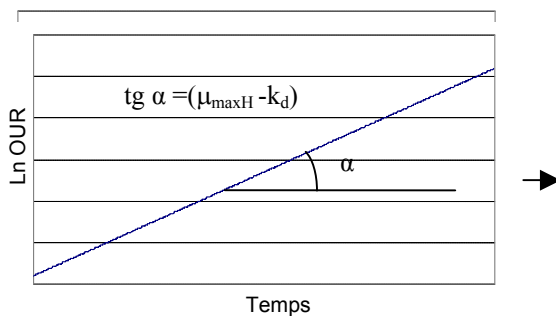


Figura 8.10. Càlcul de $\mu_{\max H} - k_d$

És de destacar que, per el correcte càlcul de $\mu_{\max H}$ és necessari conèixer el valor del coeficient de mort de la biomassa heterotròfica (k_d) calculat a partir de la metodologia proposada en l'apartat 8.1.

8.2.1. Càlcul de $\mu_{\max H}$ amb el Respiròmetre Tancat Seqüencial

Segons les Equacions 8.13 i 8.14, el factor $(\mu_{\max H} - k_d)$ és proporcional a la biomassa heterotròfica i el creixement d'aquesta es dona de manera exponencial a partir d'una concentració inicial. Així doncs per ajustar millor les condicions dels experiments al rang de treball del RTS, interessa que l'evolució de la OUR vingui marcada pel creixement de la biomassa i no per la degradació del substrat, per tant és important iniciar l'assaig en condicions de baixes concentracions de biomassa i concentracions altes de substrat (Sperandio et Paul, 2000), cosa que permet observar clarament l'evolució de les OUR al llarg del procés de creixement de la biomassa.

L'assaig de determinació de $\mu_{\max H}$ consisteix en primer lloc, en la mesura de la respiració dels fangs en condicions endògenes, per a continuació afegir un excés de substrat i enregistrar l'evolució de les OUR fins que els fangs hagin consumit tot el substrat aportat. Per tal d'assegurar que el consum d'oxigen es deu únicament a la degradació de la matèria orgànica s'afegeix una quantitat de reactiu Allythiurea per tal d'inhibir la nitrificació i la seva possible influència en la taxa de respiració dels fangs. El procediment experimental que se segueix per determinar $\mu_{\max H}$ es descriu a continuació:

- Aplicar als fangs el pretractament específic tal i com es descriu en l'Annex 2.A
- Dipositar 4 litres de fangs en el tanc d'aeració i enrasar amb aigua de xarxa fins a 10 litres..
- Afegir la quantitat necessària d'ATU per inhibir l'activitat dels microorganismes amonioxidants (2 mg/L)
- Aplicar la metodologia de l'assaig respiromètric tal i com s'indica en l'Annex 2.B.

En el respirograma que s'obté (Figura 8.11.) s'observa com inicialment les OUR són molt baixes degut a la presència de poca concentració de biomassa en condicions endògenes, i com l'addició de substrat provoca un augment dels valors fins a arribar a

un màxim, a partir del qual la velocitat de respiració torna a disminuir progressivament. El factor $(\mu_{\max H} - k_d)$ de l'Equació 8.18. pren un valor màxim en aquest interval de temps degut a la disponibilitat de matèria orgànica fàcilment biodegradable durant el període comprès entre l'addició de substrat i la OUR màxima.

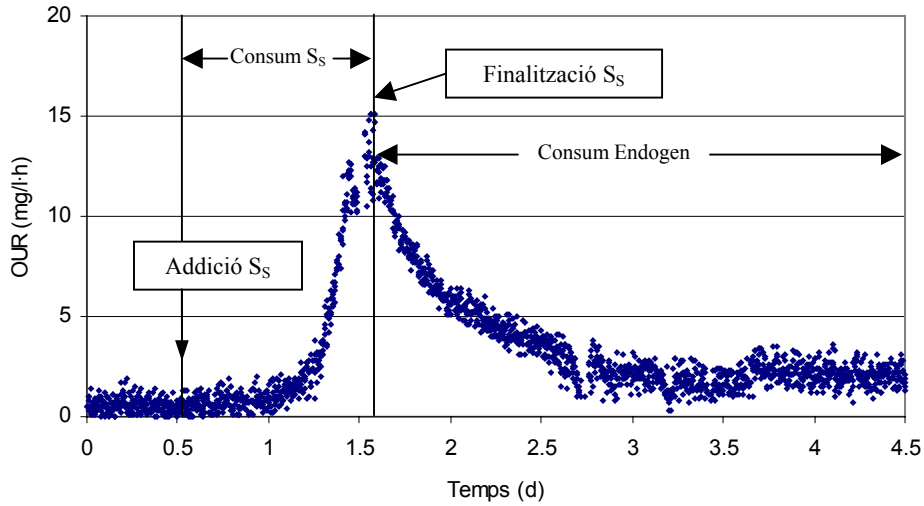


Figura 8.11. Respirograma per la determinació de $\mu_{\max H}$

Segons l'Equació 8.16. el valor de $(\mu_{\max H} - k_d)$ coincideix amb el pendent de la recta que s'obté aplicant logaritme a les OUR des de que afegim substrat fins que aquest s'esgota.

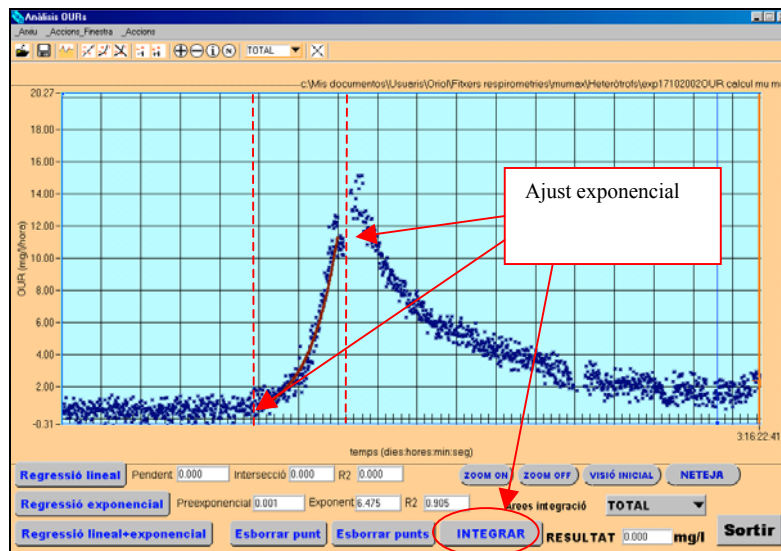


Figura 8.12. Determinació del valor de $\mu_{\max H}$ amb l'aplicació "Anàlisi Respiromètries".

Utilitzant l'opció "Regressió exponencial" del programa "Anàlisi Respirometries" es determina directament $\mu_{\max H} - k_d$ tal com es mostra a la Figura 8.11. i per trobar $\mu_{\max H}$ es determina primer el valor de k_d segons la metodologia proposada en l'apartat 8.1. i resta del valor trobat de $(\mu_{\max H} - k_d)$.

8.2.2. Experiments

En total es van fer 5 assaigs per a la determinació de $\mu_{\max H}$ a partir de fang procedent del reactor biològic de la EDAR de Girona. La Taula 8.5. mostra els resultats obtinguts i les característiques principals dels assaigs, dels quals els respirogrames respectius es troben en l'Annex 2.

Taula 8.5. Resultats obtinguts en la determinació de la velocitat específica de creixement dels microorganismes heteròtrofs.

Nº assaig	$\mu_{\max H} - k_d$ (d ⁻¹)	$\mu_{\max H}$ (d ⁻¹)*	R ²	Tipus Substrat	DQO aportada (mg DQO)	SSV (mg/L)	OUR inicial	OUR màxima	DQO / SSV	Temps (h)
1	4.90	4.72	0.926	Acetat Sòdic	3253	1571	1.29	18.93	0.207	15
2	4.60	4.42	0.910	Etanol pur	100	362	3.34	20.60	0.028	10
3	5.71	5.53	0.821	Etanol pur	51	85	0.96	15.09	0.060	15
4	4.20	4.02	0.868	Etanol pur	203	153	1.46	23.00	0.133	15
5	6.36	6.18	0.841	Etanol pur	170	68	2.29	7.28	0.250	6
Valor mig $\mu_{\max H}$		4.974								
Kappeler and Gujer (1992) $\mu_{\max H}$ 0.8 fins a 13 d ⁻¹										
Ref. bibliogràfiques				ASM1 $\mu_{\max H}$ de 6 d ⁻¹ (a 20°C)						
				ASM1 $\mu_{\max H}$ de 3 d ⁻¹ (a 10°C)						

*: Calculat a partir del valor $k_d = 0.188 \text{ d}^{-1}$.

En l'addició de matèria orgànica es van utilitzar 2 tipus de substrats fàcilment biodegradables: l'Acetat Sòdic 3-Hidrat i l'Etanol pur. Tots dos es caracteritzen per ser substrats que la biomassa heterotròfica pot consumir molt ràpidament i que donen respirogrames de formes molt similars tal i com es pot veure en l'Annex 2 de resultats.

Considerant un valor de k_d de 0.188 d^{-1} per als fangs de Girona (Apartat 8.1.), a partir dels assaigs de la Taula 8.5. es calcula el valor de $\mu_{\max H}$ i s'observa com els valors de $\mu_{\max H}$ estant dins el mateix ordre de magnitud i que varien entre 4.02 i 6.18 d^{-1} . Comparant els valors experimentals amb els trobats a la bibliografia Kappeler and Gujer (1992) proposen un rang de $\mu_{\max H}$ que va des de 0.8 fins a 13 d^{-1} , en funció de la configuració del reactor, de la temperatura i del temps de retenció dels fangs. ASM1 proposa una $\mu_{\max H}$ de 6 d^{-1} (a 20°C) com a per defecte, valor molt similars als trobats en els assaigs 3 i 5. En el nostre cas la configuració del reactor i el temps de retenció dels fangs no canvia per tant la variabilitat dels valors s'explica a partir de la influència que té la temperatura. Les condicions ambientals del sistema condicionen en gran manera $\mu_{\max H}$ i una petites variacions provoquen canvis d'activitat importants. El mateix model ASM1 indica que a un temperatura de 10°C $\mu_{\max H}$ disminueix fins a 3 d^{-1} i per tant petites variacions d'aquest paràmetre poden influir en la velocitat específica màxima de creixement.

8.2.3. Discussió

S'ha comprovat que la utilització del RTS produeix resultats satisfactoris en l'obtenció de respirogrames que permetin determinar el valor de $\mu_{\max H}$ característic d'un fang. El RTS s'ha mostrat com un dispositiu eficient a l'hora de fer el seguiment de les OURs en el procés de creixement de la biomassa heterotròfica, ja que s'ajusta perfectament a les condicions inicials necessàries que es requereixen en aquest tipus d'assaigs. Aquestes condicions són:

- Baixa concentració de sòlids en suspensió inicial per tal d'afavorir el creixement de la biomassa (p.e. 300 mg SSV/L)
- Addició de reactiu inhibidor de la nitrificació per neutralitzar l'efecte de la biomassa autotròfica en la velocitat de respiració (2 mg ATU /L).
- Concentració inicial de substrat baixa per estar en condicions endògenes (OURs inferiors al 5 mg /L·h).
- Addicions de concentracions altes de substrat fàcilment biodegradable per tenir suficient substrat en excés (superiors a 250 mg DQO/L)

A diferència amb els assaigs de determinació de k_d (Apartat 8.1.) el RTS no ha mostrat problemes tècnics ni de manteniment per dur a terme aquest experiments, ja que el RTS treballa més eficaçment a mitjanes i baixes concentracions de biomassa (inferiors a 2500 mg SSV/L)

El programa d'Anàlisi de Respirometries (PAR) i, en concret, la seva aplicació pel càlcul d'aproximacions exponencials ha permès determinar el valor de $\mu_{\max H}$ de manera correcta a partir dels respirogrames obtinguts amb el RTS treballant en les condicions proposades. Per tant, la combinació del RTS+PAR s'ha mostrat com un mètode de treball vàlid per la determinació del paràmetre cinètic $\mu_{\max H}$.

A partir dels diferents assaigs, s'ha elaborat el protocol per la determinació de la constant cinètica $\mu_{\max H}$ utilitzant el RTS (Annex 2.B.). Els respirogrames obtinguts a partir de l'aplicació dels protocols es presenten en l'Annex 2.C. d'aquest document.

En l'estudi dels fangs de l'EDAR de Girona, s'ha determinat el valor de la constant de $\mu_{\max H}$ de manera que els resultats obtinguts amb el RT s'assemblen als valors trobats a la bibliografia. El protocol de treball proposat per la determinació de la velocitat específica de creixement de la biomassa heterotròfica junt amb els respirogrames

obtinguts es troben explicats de manera detallada en l'Annex N°2.B. i Annex 2.C. d'aquest document.

8.3. Biomassa Heterotròfica: Rendiment Heterotròfic Y_H

Els coeficients estequiomètrics descriuen la relació que es produeix entre 2 variables pròpies del sistema i, per tal d'obtenir simulacions i modelitzacions fiables, la seva determinació és igual d'important que la dels paràmetres cinètics del sistema que es vol representar. El coeficient estequiomètric Y_H o rendiment heterotròfic relaciona la quantitat de biomassa que es forma a partir de la quantitat de substrat que degraden els microorganismes heterotròfics, i per tant és un paràmetre determinant en el procés de creixement de la biomassa i en la capacitat de producció de fangs que tingui una EDAR. En la degradació del substrat, una part es consumeix pel creixement de la biomassa heterotròfica X_{BH} i, la resta, es converteix a CO_2 i H_2O degut a la respiració dels microorganismes (OUR). En el següent esquema es pot veure aquest doble consum de Substrat.

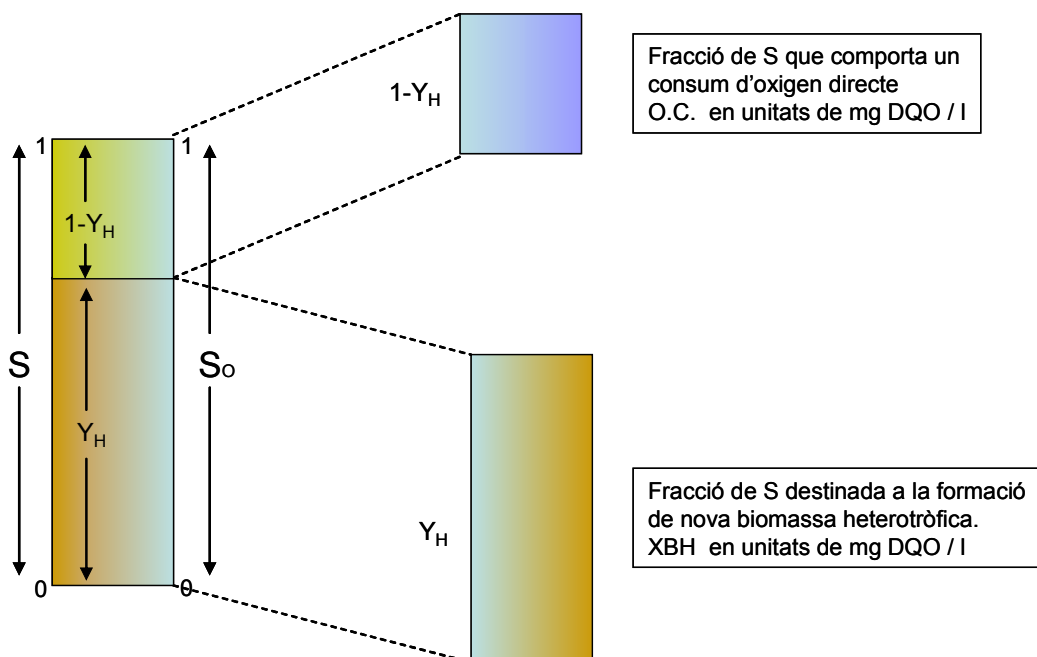


Figura 8.13. Descripció de la transformació del substrat en biomassa (assimilació) i $CO_2 + H_2O$ (consum d'oxigen)

El procés de formació de nova biomassa es representa a partir de l'expressió segons la qual, per cada mg de substrat degradat es formen Y mg de nova biomassa heterotròfica en unitats d'oxigen:

$$\text{formació biomassa} = \frac{Y \text{ mg } X_{BH} \text{ formada } (O_2)}{1 \text{ mg Substrat consumit } (O_2)} \quad (8.19.)$$

El procés de consum d'oxigen es representa en l'Equació 8.20. en la qual es mostra com a partir de cada mg de substrat degradat es consumeixen $(1-Y_H)$ mg d'oxigen.

$$\frac{\text{Oxigen consumit}}{\text{Substrat degradat}} = \frac{(1-Y_H) \text{ mg } O_2 \text{ consumit}}{1 \text{ mg Substrat consumit } (O_2)} \quad (8.20.)$$

L'oxigen consumit també es pot calcular com la integral de la OUR al llarg del temps, així doncs, a partir de l'Equació 8.20. es pot expressar de la següent manera:

$$\frac{1-Y_H}{1} = \frac{\text{Oxigen Consumit}}{S} = \frac{\int OUR dt}{S}$$

↓

$$\int OUR dt = \text{Oxigen Consumit } (OC) = (1-Y_H) \cdot S \quad (8.21.)$$

On Y_H és el Rendiment Heterotròfic (mg X_{BH} / mg S_S , en forma de DQO).

OC és la quantitat d'oxigen consumit (mg O_2 / l)

S és la quantitat de substrat consumit (mg DQO /L)

L'expressió 8.21. correspon a l'equació d'una recta, on el factor $(1 - Y_H)$ coincideix amb el seu pendent .

La Figura 8.14. ens mostra l'evolució de la OUR corresponent a un assaig en discontinu on s'afegeix una quantitat de substrat. La OUR endògena consisteix en la respiració de

la biomassa causada pel seu propi manteniment en absència de substrat i correspon a l'àrea grisa de la Figura 8.14. mentre que la OUR exògena coincideix amb l'àrea ratllada de la figura i es produeix degut al consum d'oxigen a causa del substrat addicionat (Dircks *et al.*, 1999). Com hem vist en el capítol 4, la integral de la corba de OUR correspon a l'oxigen consumit (OC), així doncs tenim que l'àrea que es troba per sota de la OUR exògena coincideix amb la quantitat total d'oxigen consumit en la degradació de la matèria orgànica que s'ha aportat, expressada en unitats de DQO (mg DQO/L) tal i com s'indica en l'Equació 8.21.

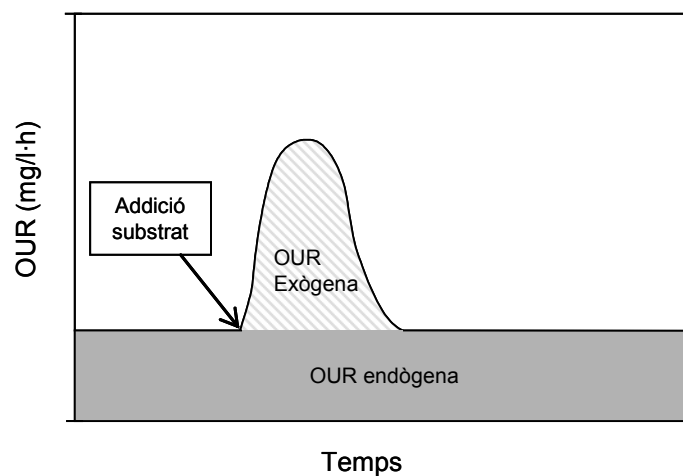


Figura 8.14. Respirograma amb addició de substrat extern

L'Equació 8.21 té forma d'una recta, el pendent de la qual correspon al factor $(1-Y_H)$, i descriu com una addició de substrat en uns fangs comporta un consum d'oxigen dissolt. En aquest tipus d'assaigs respiromètrics es mesura la quantitat d'oxigen dissolt consumit per cada quantitat de substrat afegit en una mostra de fang, i la repetició successiva de l'experiment variant quantitats de substrat afegides proporciona diferents valors de quantitats d'oxigen consumit, i per tant diversos valors de la relació OC/Substrat. La representació gràfica de les parelles de valors obtingudes en les diferents addicions de substrat es mostren a la Figura 8.15., i com s'observa, s'ajusten a la forma d'una recta. El pendent d'aquesta recta correspon al factor $(1-Y_H)$ de l'Equació 8.21. i per tant, a partir de l'ajust lineal dels punts experimentals pot determinar per diferència el valor que pren Y_H en els fangs estudiats (Grady *et al.*, 1999)

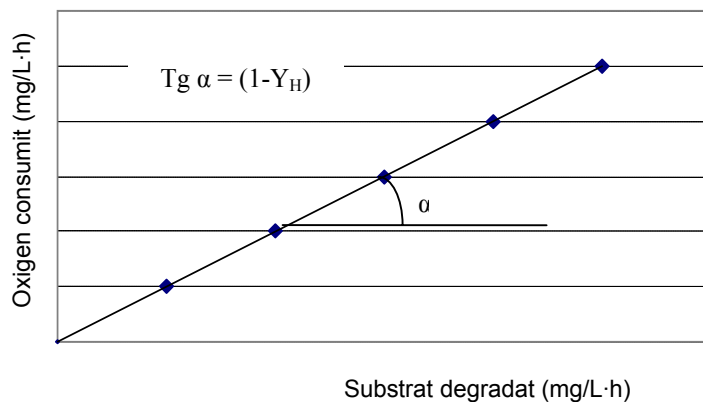


Figura 8.15. Oxigen consumit respecte Substrat degradat

8.2.1. Càlcul de Y_H amb el Respiròmetre Tancat Seqüencial

Per trobar el valor de la Y_H utilitzem el Respiròmetre Tancat Seqüencial amb una concentració de fang de equiparable a les dels reactors biològics (entre 1500 i 2000 mg SSV/L.). En aquestes condicions s'ajusta millor l'escala de treball del RTS per tal d'obtenir un corba suficientment bona per la determinació de l'oxigen consumit sense que l'experiment s'allargui excessivament, ja que les concentracions altes de biomassa provoquen que el substrat afegit es consumeixi ràpidament reduint la precisió de la mesura mentre que amb concentracions baixes de biomassa la degradació del substrat aportat resulta massa lenta i l'experiment s'allarga.

L'experiment consisteix en (1) deixar un fang en condicions endògenes, (2) fer successives addicions de quantitats conegudes de substrat fàcilment biodegradable, (3) en quantificar l'oxigen consumit per traçar la relació Oxigen consumit / substrat afegit i finalment (4) determinar el valor del rendiment heterotròfic. El procediment experimental que se segueix es descriu a continuació:

- Aplicar als fangs el pretractament específic tal i com es descriu a l'Annex 3.A.
- Dipositar 10 litres de fangs actius en el tanc d'aeració

- Afegir la quantitat necessària d'Allyothiurea per inhibir l'activitat dels microorganismes nitrificants
- Aplicar la metodologia de l'assaig respiromètric tal i com s'indica a l'Annex 3.B.

El respirograma que s'obté es mostra a la Figura 8.16.

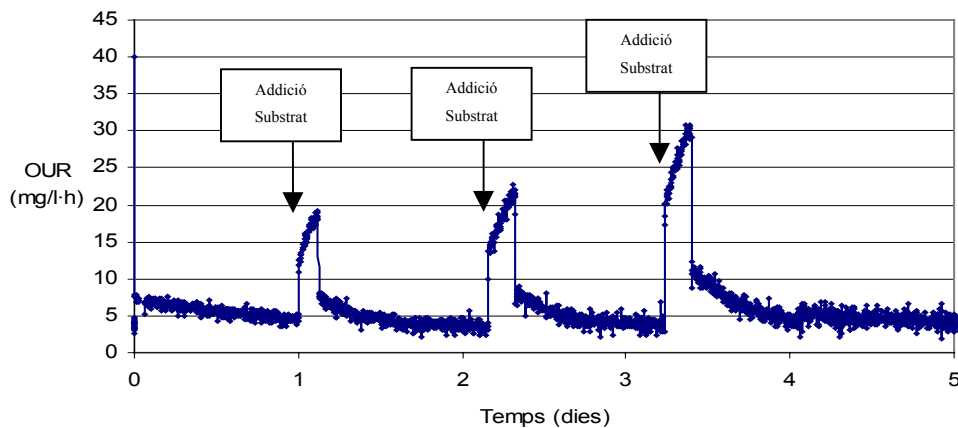


Figura 8.16. Respirograma obtingut en l'assaig de determinació de Y_H

S'observa com partint de condicions endògenes, la respiració augmenta molt ràpidament un cop s'afegeix el substrat i com disminueix finalment quan s'exhaureix la matèria orgànica i retorna lentament als valors inicials de OUR.

L'àrea que li correspon a cadascun dels pics es calcula a partir del Respirograma de la Figura 8.16. i la opció que ens permet trobar l'integral de la corba de OUR del programa "Anàlisi Respirometries" (Capítol 6), tal i com es veu a la Figura 8.17.

Representant gràficament el valor de la integral dels pics (oxigen consumit) enfront la quantitat de substrat afegit (DQO degradada) s'obté una recta el pendent de la qual coincideix amb $(1-Y_H)$, i que permet determinar el rendiment dels microorganismes heterotròfics.

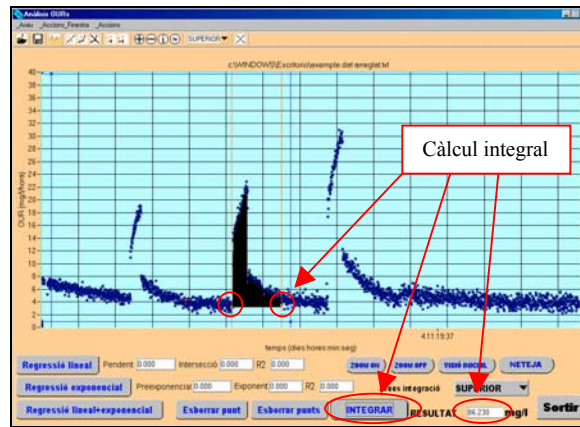


Figura 8.17. Determinació de l'integral/àrea del 2ona addició de substrat en un assaig de Y_H

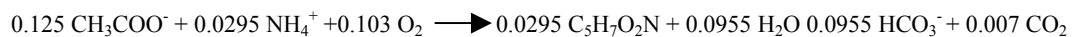
8.3.1. Experiments

En els assaigs de determinació de Y_H s'han utilitzat 2 tipus de substrat diferents:

1. Substrat sintètic
2. Aigua residual Urbana

Substrat Sintètic

El substrat sintètic utilitzat consisteix en Acetat Sòdic 3 Hidrat que al afegir-lo a uns fang actius produeix la reacció següent (Metcalf and Eddy, 1991)



A partir del valor teòric de 1.08475 mg DQO / mg Acetat es calcula la quantitat d'acetat sòdic necessària per obtenir una concentració desitjada de substrat en el respirometre, i a la Figura 8.18. es presenta el respirograma resultant d'un assaig Y_H en el qual es van fer addicions de d'Acetat per obtenir concentracions de 50, 100, 150, 200 i 300 mg DQO/L en el tanc d'aeració.

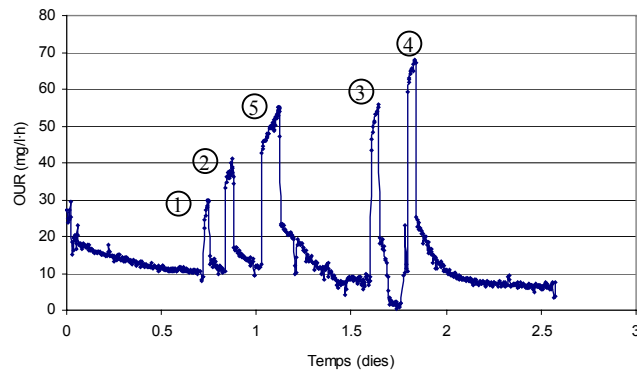


Figura 8.18. Respirograma per la determinació de Y_H N°1.

Utilitzant l'aplicació "Càlcul d'àrees" del PAR es determina la quantitat d'oxigen que s'ha consumit en cadascuna de les addicions tal i com es mostra a la Figura 8.19

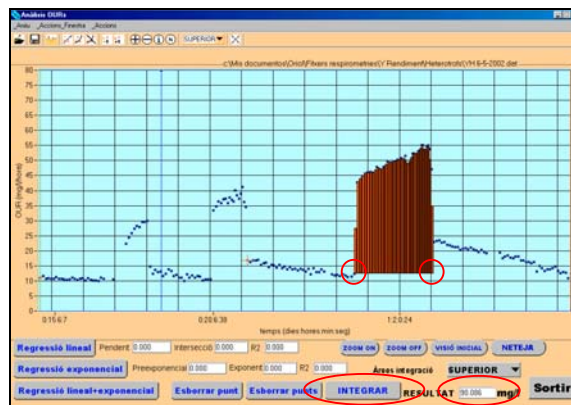


Figura 8.19. Determinació de l'oxigen consumit en la 3a addició de substrat en l'assaig Y_H N°1

A la Taula 8.6. es presenten els resultats obtinguts en l'assaig de Y_H N°1.

Taula 8.6. Substrat consumit i oxigen consumit en l'assaig N°1

N° Addició	Concentració de Substrat (mg DQO/L)	Acetat Sòdic (mg)	Oxigen Consumit (mg/L)
1	50	1.06	13.75
2	100	2.12	28.95
3	150	3.18	47.5
4	200	4.24	58.38
5	300	6.27	91.3

Representant la quantitat d'oxigen consumit en front la quantitat de matèria orgànica degradada s'obté la gràfica següent:

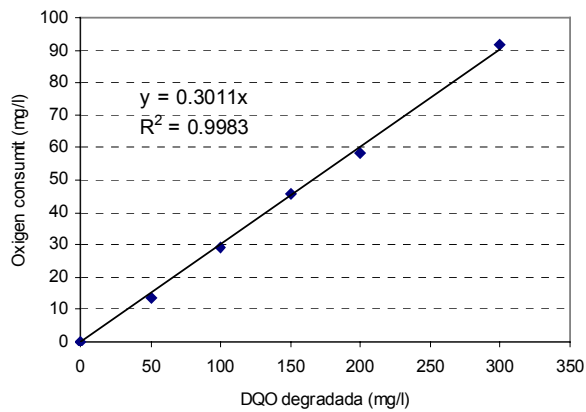


Figura 8.20. Oxigen consumit respecte Matèria orgànica degradada en assaig de Y_H N°1

Els punts representats a la Figura 8.20. s'ajusten a una recta, la forma de la qual és la següent:

$$y = b \cdot x + a$$

on b és el pendent de la recta

a és el punt d'intersecció amb l'eix d'abscisses

y és el valor d'oxigen consumit

x és el valor de substrat degradat

Tal com s'ha vist en l'apartat anterior el pendent de la recta coincideix amb el factor $(1 - Y_H)$, per tant Y_H es calcula directament per diferència. El resultat es presenta a la Taula 8.7.

Taula 8.7. Resultats de l'assaig de Y_H N°1

Nº Assaig	pendent de la regressió	R^2	Valor Y_H	Nº punts	Rang de concentracions de substrat utilitzat (mg DQO/L)
1	0.3011	0.9974	0.699	5	50-300

Aigua Residual Urbana

En la determinació de Y_H amb aigua residual urbana es substitueixen les addicions de concentracions conegudes de substrat per volums d'aigua residual. S'analitza la concentració de matèria orgànica de l'aigua residual i s'afegeixen volums concrets en funció de la quantitat de DQO que es vulgui aportar. A la Taula 8.8. es presenten les dades principals de l'assaig Y_H N°4. en el qual es va utilitzar aigua residual de l'EDAR de Girona amb una concentració de matèria orgànica de 436 mg/L DQO. El volums que s'addicionen són de 2, 4, 6 i 8 litres respectivament donen una concentració de 87.2, 174.4, 261.6, 348.8 mg DQO/L. tal i com es mostra a la taula.

Taula 8.8. Característiques principals de l'assaig Y_H N°4

Nº Addició	Volum Aigua Residual / Volum experiment (l.)	DQO aportada (mg DQO)	DQO degradada (mg DQO/L)*	Oxigen consumit (mg/L)
1	2/10	872	87.2	4.369
2	4/10	1744	174.4	10.487
3	6/10	2616	261.6	9.447
4	8/10	3488	348.8	17.869

*:Calculada a partir de la dilució d'aigua residual en el volum de fang del respiròmetre.

Representant gràficament els valors d'oxigen consumit de la Taula 8.8. enfront la DQO aportada es troba una recta, el pendent de la qual correspon al factor $1-Y_H$.

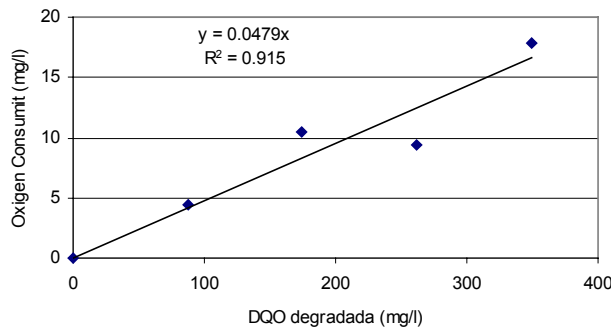


Figura 8.21. Oxigen consumit respecte Matèria orgànica degradada en assaig de Y_H N°4

La Taula 8.9. presenta els resultats que s'obtenen a partir de la Figura 8.21.

Taula 8.9. Resultats de l'assaig de Y_H N°4

N° Assaig	Pendent de la regressió	R^2	Valor Y_H	N° punts	Rang de concentracions de substrat utilitzat (mg DQO/L)
4	0.0479	0.9156	0.952	4	87.2 – 348.8

A la Taula 8.10. es mostren els resultats obtinguts en la determinació de Y_H , els respirogrames individuals dels quals es troben en l'Annex 3. Comparant els valors trobats en la recerca bibliogràfica amb els resultats obtinguts utilitzant substrat sintètic comprovem que són molt similars ja que en els assaigs 1 i 2 trobem 0.69 i 0.71 com a Y_H i el valor que proposa per defecte ASM1 és 0.67. El valor del rendiment varia en funció de la naturalesa del substrat i de la població de microorganismes que el degraden, i així ASM1 proposa un rang de valors que varia entre 0.46 i 0.69, i Kappeler and Gujer al., (1992) planteja un Y_H lleugerament inferior, 0.64, trobat amb una metodologia diferent.

Taula 8.10. Resultats de la determinació del paràmetre Y_H

N° Assaig	Data	Valor Y_H	Tipus de substrat	N° de punts	Concentracions de substrat (mg/L)
1	05/05/02	0.699	Acetat	5	50-300
2	28/05/02	0.713	Acetat	5	25-300
3	10/06/02	0.712	Acetat	3	100-300
4	22/05/02	0.952	Aigua entrada EDAR	4	87.2 – 348.8
Ref. bibliogràfiques		ASM1 (1987) Y_H 0.46 i 0.69 Kappeler <i>et al.</i> , (1992) Y_H 0.64			

La determinació de Y_H utilitzant d'aigua residual com substrat és un assaig que porta complicacions de tipus tècnic relacionades amb els volums que cal introduir en el RTS i el volum màxim que pot assumir el dispositiu experimental. En l'assaig N°4 s'ha utilitzat aigua residual com a aliment i el resultat dona un valor força alt, 0.952.

En la determinació del rendiment heterotròfic utilitzant substrat sintètic, la metodologia proposada dona resultats pràcticament similars als bibliogràfics i no presenta dificultats tècniques ni pràctiques que s'hagin de destacar, mentre que en el cas de la utilització d'aigua residual com a font de substrat això no es compleix. El RTS presenta limitacions de tipus tècnic relacionades amb la capacitat limitada de volum d'aigua que pot contenir, cosa que fa que cada vegada que es du a terme una addició d'aigua, abans s'hagi d'extreure del sistema la mateixa quantitat d'aigua sobrenadant per evitar provocar una dilució dels fangs. A més, la heterogeneïtat intrínseca de l'aigua residual fa que el respirograma obtingut sigui una producte d'una barreja de compostos desconeguts, cosa que dificulta la seva posterior interpretació (veure Annex 3.). Com es pot comprovar, el resultat de Y_H determinat a partir de l'aigua residual real dona un valor superior als trobats en els assaigs duts a terme amb substrat sintètic i també als valors bibliogràfics, per tant cal tornar a replantejar la determinació de Y_H .

8.3.2. Discussió

En la determinació del rendiment heterotròfic el factor que ha condicionat l'elecció entre el RTS i el RT ha sigut la precisió en les respirogrames resultants i la precisió en el càlcul de l'oxigen consumit. El RTS calcula la evolució de la OUR de forma quasi continua de manera que el perfil que s'obté s'ajusta més al procés que succeeix en realitat, i tot i que també es pot calcular un perfil amb el RT, la durada dels experiments (normalment uns dies) i el sistema d'automatització fan que la precisió que s'obté amb el RTS sigui superior.

Les condicions inicials necessàries per la determinació de Y_H amb el RTS són les següents:

- Concentració inicial de sòlids en suspensió equiparable a la normal d'un procés de fangs actius, entre 1500 i 2000 mg/L de SSV.
- Addició de reactiu inhibidor de la nitrificació (ATU) per neutralitzar l'efecte de la biomassa autotròfica en la velocitat de respiració (2 mg ATU /L).
- Concentració inicial de substrat molt baixa per tal d'assegurar que partim de condicions endògenes (OURs inferiors al 5 mg /L·h).
- Addicions de concentracions de substrat no inferiors a 25 mg/L de DQO per tal d'assegurar que el substrat afegit provoca un efecte suficientment mesurable pel RTS.

Un cop obtinguts els respirogrames, el Programa d'Anàlisi de Respirometries PAR, i en concret, la seva aplicació pel càlcul de la integral de les diverses àrees de la corba de la OUR, ha permès determinar de manera ràpida i fiable les quantitats d'oxigen consumit en cadascuna de les addicions de substrat. Aquesta mesura és el pas previ a la determinació final del coeficient estequiomètric Y_H .

La combinació entre RTS + PAR s'ha mostrat com una eina de treball vàlida per la correcta determinació de Y_H .

Pel càlcul del rendiment és aconsellable la utilització de substrat sintètic ja que si es desitja emprar aigua residual real es produeixen problemes tècnics que dificulten l'elaboració de les diferents respirometries. En l'estudi dels fangs de l'EDAR de Girona, s'ha determinat el valor de la constant de Y_H de manera que els resultats obtinguts amb el RTS s'assemblen als valors trobats en la bibliografia.

A partir dels diferents assaigs, s'ha elaborat el protocol per la determinació de la constant estequiomètrica Y_H utilitzant el RTS (Annex 3.B.). Els respirogrames obtinguts a partir de l'aplicació dels protocols es troben a l'Annex 3.C. d'aquest document.

La combinació entre RTS + PAR s'ha mostrat com una eina de treball vàlida per la correcta determinació de Y_H .

La metodologia de treball proposada ha donat resultats satisfactoris quan s'ha utilitzat substrat sintètic com a aliment i resultats dubtosos en els assaigs amb aigua residual, cosa que implica un replantejament de les condicions de funcionament d'aquest darrer tipus d'experiment. El protocol de determinació del rendiment heterotròfic Y_H es troba descrit de manera detalla a l'Annex 3.B. i els respirogrames obtinguts en la seva aplicació es presenten a l'Annex 3.C.

8.4. Biomassa autotròfica: Velocitat específica Màxima de creixement $\mu_{\max A}$

De manera paral·lela a la degradació de la matèria orgànica, en uns fangs actius també es pot produir la degradació dels compostos nitrogenats. Tal i com s'ha vist en el Capítol 2, el nitrogen se sol trobar en les aigües en forma d'amoni i la biomassa autotròfica presenta la capacitat d'oxidar aquest amoni convertint-lo en nitrats mitjançant la reacció de nitrificació. Així doncs, els paràmetre i coeficients que caracteritzen els microorganismes autotròfics també tenen una gran importància en la simulació correcta dels processos que intervenen en uns fangs actius nitrificants. La determinació del paràmetre $\mu_{\max A}$ és essencial en la caracterització de la biomassa autotròfica ja que determina la velocitat màxima de creixement específica dels microorganismes autòtrofs i per tant el temps mínim de retenció de fangs que necessita un sistema per dur a terme la nitrificació. Per trobar $\mu_{\max A}$, ens basem en la matriu de la Taula 8.11. que en aquest apartat, incorpora els processos de creixement i mort de la biomassa autotròfica.

L'Equació 8.23. ens mostra el consum global d'oxigen en un balanç de Creixement-mort d'uns fangs actius amb capacitat nitrificant a partir dels processos descrits a la Taula 8.12.

$$OUR = \left(\frac{1-Y_H}{Y_H} \cdot \mu_{\max H} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \cdot X_{BH} + k_d \cdot X_{BH} \right) + \left(\frac{4.57-Y_A}{Y_A} \cdot \mu_{\max A} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \cdot X_{BA} \right) \quad (8.23.)$$

Equació 8.23. Creixement-mort dels microorganismes en un sistema biològic de fangs actius nitrificants

Taula 8.11. Model de creixement-mort lineal amb biomassa heterotròfica i autotròfica

Components Procés	1 X_{BH}	2 X_{BA}	3 S_S	3 S_{NH}	4 S_O	Velocitat de reacció
1. Creixement dels heteròtrofs	1		$-\frac{1}{Y_H}$	$-i_{XB}$	$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$	$\mu_{maxH} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \cdot X_{BH}$
2. Creixement dels autòtrofs		1		$-i_{XB} - \frac{1}{Y_A}$	$-\frac{4.57 - Y_A}{Y_A}$	$\mu_{maxA} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \cdot X_{BA}$
3. Mort dels heteròtrofs	-1				-1	$k_d \cdot X_{BH}$
4. Mort dels Autòtrofs		-1				$k_{dA} \cdot X_{BA}$
Unitats	Biomassa heterotròfica activa (M(DQO)l ⁻¹)	Biomassa autotròfica activa (M(DQO)l ⁻¹)	Substrat fàcilment biodegradable (M(DQO)l ⁻¹)	Nitrogen en forma de NH ₄ ⁺ NH ₃ (M(N)l ⁻¹)	Oxigen (DQO negativa) (M(DQO)l ⁻¹)	Paràmetres cinètics: Creixement i mort dels heteròtrofs: $\mu_{maxH}, K_S, K_{OH}, k_d$ Creixement i mort dels autòtrofs: $\mu_{maxA}, K_{NA},$ K_{OA}, k_{dA} Paràmetres estequiomètrics: Rendiment heteròtrofs: Y_H Rendiment autòtrofs: Y_A

L'Equació 8.23. representa tant el consum d'oxigen degut a la biomassa heterotròfica com autotròfica:

$$OUR = OUR_{het} + OUR_{aut}$$

El primer terme de l'Equació 8.23. correspon a la respiració produïda pels microorganismes heterotròfics i engloba tant la respiració exògena causada pel creixement (OUR_{ex}) com la respiració endògena que es dona en el procés de mort de la biomassa. (OUR_{end})

$$OUR_{het} = OUR_{ex} + OUR_{end} = \left(\frac{1-Y_H}{Y_H} \cdot \mu_{maxH} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \cdot X_{BH} + k_d \cdot X_{BH} \right)$$

El segon terme de l'Equació correspon a la respiració produïda per la biomassa autotròfica en el procés d'oxidació de l'amoni (OUR_{nit}).

$$OUR_{aut} = OUR_{nit} = \left(\frac{4.57 - Y_A}{Y_A} \cdot \mu_{\max A} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \cdot X_{BA} \right)$$

En condicions endògenes una mostra de fang nitrificant es caracteritza per l'absència tant de substrat S_S com de d'amoni S_{NH} cosa que fa que l'únic aliment que pot consumir la biomassa sigui els productes resultants de la seva pròpia mort. En aquestes condicions, els termes de monod ($S_S / K_S + S_S$) i ($S_{NH} / K_{NH} + S_{NH}$) es poden aproximar a zero, cosa que implica que el terme de creixement heterotròfic OUR_{ex} i el terme de creixement autotròfic OUR_{nit} (Equació 8.23.) siguin pràcticament negligibles, i que la OUR es degui únicament al consum d'oxigen dissolt endogen tal com es mostra en l'expressió 8.24.

$$S_S \cong 0 \Rightarrow \frac{S_S}{K_S + S_S} \cong 0 \quad ; \quad S_{NH} \lll K_{NH} \Rightarrow \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cong 0$$

$$\begin{array}{ccc}
 \downarrow & & \downarrow \\
 OUR = \left(\frac{1 - Y_H}{Y_H} \cdot \mu_{\max H} \cdot \frac{\cancel{S_S}}{\cancel{K_S + S_S}} \cdot \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \cdot X_{BH} + k_d \cdot X_{BH} \right) + \left(\frac{4.57 - Y_A}{Y_A} \cdot \mu_{\max A} \cdot \frac{\cancel{S_{NH}}}{\cancel{K_{NH} + S_{NH}}} \cdot \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \cdot X_{BA} \right) & & \\
 \downarrow & & \downarrow \\
 0 & & 0 \\
 \downarrow & & \\
 OUR = OUR_{end} = (+k_d \cdot X_{BH}) & & (8.24.)
 \end{array}$$

Afegir una quantitat en excés d'amoni S_{NH} i oxigen dissolt S_O implica que els fangs es troben en un estat en el qual les concentracions d'amoni i oxigen dissolt no resulten limitants pel seu creixement i que el factor ($S_{NH}/K_{NH}+S_{NH}$) de l'Equació 8.23. es pot aproximar a la unitat. El consum d'oxigen en aquesta situació es descriu a partir de l'Equació 8.25.

$$S_{NH} \gg K_{NH} \Rightarrow \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cong 1 \quad \text{i} \quad S_O \gg K_{OA} \Rightarrow \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \cong 1$$

$$\downarrow$$

$$OUR = (+ K_d \cdot X_{BH}) + \left(\frac{4.57 - Y_A}{Y_A} \cdot \mu_{\max A} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \cdot X_{BA} \right)$$

$$\downarrow \qquad \downarrow \qquad \downarrow$$

$$\qquad \qquad \qquad 1 \qquad \qquad 1$$

$$OUR = OUR_{end} + OUR_{nit} = (+ k_d \cdot X_{BH}) + \left(\frac{4.57 - Y_A}{Y_A} \cdot (\mu_{\max A}) \cdot X_{BA} \right) \quad (8.25.)$$

A la Figura 8.22. es pot observar l'evolució de la OUR que provoca una addició de S_{NH} en uns fangs amb biomassa autòtròfica.

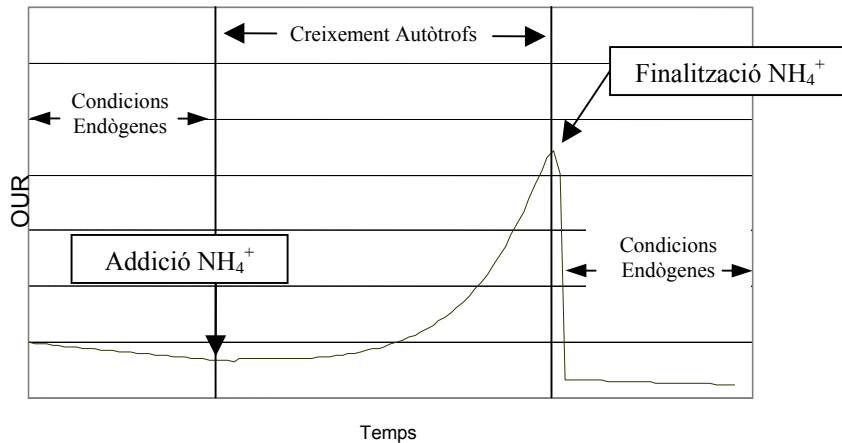


Figura 8.22. Evolució teòrica de la OUR en un assaig de determinació de $\mu_{\max A}$

Es parteix de condicions endògenes on els valors de OUR són baixos i després de l'addició d'amoni la respiració dels microorganismes augmenta progressivament fins a un màxim, en el qual s'ha consumit tot l'amoni present i la respiració torna a ser només

la deguda a l'estat endogen de la biomassa heterotròfica. La velocitat específica màxima de creixement dels microorganismes nitrificants es calcula en l'interval d'aquests dos punts: Entre l'addició i la finalització de l'amoni.

Aplicant les equacions de la Taula 8.11 respecte la biomassa autotròfica trobem que la variació de la biomassa nitrificant (X_{BA}) depèn de la diferència entre velocitat específica màxima de creixement màxim ($\mu_{\max A}$) i la constant de mort (k_{dA}) i que, expressant la variació de la biomassa autotròfica al llarg del temps en condicions no limitants pel que fa a amoni i a oxigen dissolt s'obté la següent expressió:

$$\frac{dX_{BA}}{dt} = \left(\mu_{\max A} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \cdot X_{BA} - k_{dA} \cdot X_{BA} \right)$$

$$\downarrow$$

$$\frac{dX_{BA}}{dt} = (\mu_{\max A} - k_{dA}) \cdot X_{BA} \quad (8.28.)$$

Integrant obtenim l'expressió:

$$X_{BA} = X_{BA0} \cdot e^{(\mu_{\max A} - k_{dA})t} \quad (8.29.)$$

On X_{BA0} és la concentració de biomassa inicial

En la representació gràfica de l'Equació 8.29. es pot veure com en condicions d'excés d'amoni i d'oxigen dissolt i partint de concentracions baixes de biomassa autotròfica aquesta experimenta un creixement exponencial ja que la baixa concentració de sòlids en suspensió determina que el procés limitant sigui el creixement dels microorganismes en comptes del consum d'amoni.

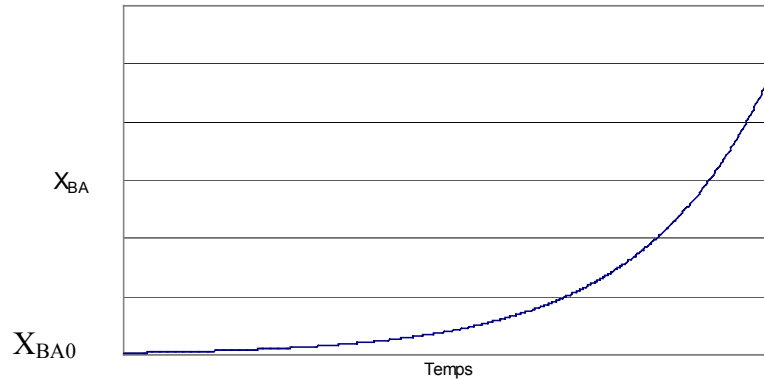


Figura 8.23. Creixement de la biomassa autotròfica

Aplicant l'expressió de la Taula 8.11 respecte a l'oxigen dissolt trobem que el consum d'oxigen està relacionat amb la biomassa autotròfica present i la disponibilitat d'amoni (S_{NH}) i oxigen dissolt (S_O). En condicions d'excés de S_{NH} i S_O la OUR de la biomassa autotròfica s'expressa tal i com es mostra en l'Equació 8.30.

$$OUR = \frac{4.57 - Y_A}{Y_A} \cdot \mu_{\max A} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \cdot X_{BA}$$

$$\downarrow$$

$$OUR = \frac{4.57 - Y_A}{Y_A} \cdot (\mu_{\max A}) \cdot X_{BA} \quad (8.30.)$$

A partir d'aquesta expressió se substitueix el factor X_{BA} per l'Equació 8.29.

$$OUR = \frac{4.57 - Y_A}{Y_A} \cdot (\mu_{\max A}) \cdot X_{BA0} \cdot e^{(\mu_{\max A} - k_{dA})t} \quad (8.31.)$$

I linealitzant s'obté:

$$\ln[OUR] = \ln\left(\frac{4.57 - Y_A}{Y_A} \cdot (\mu_{\max A}) \cdot X_{BA0}\right) + (\mu_{\max A} - k_{dA}) \cdot t \quad (8.33.)$$

La forma de l'Equació 8.33. és la d'una recta on el terme $\mu_{\max A}$ coincideix amb el pendent tal i com s'observa a la Figura 8.24.

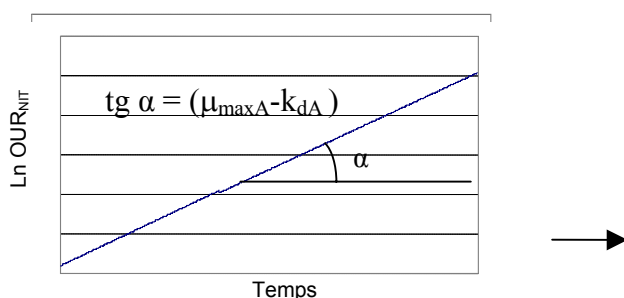


Figura 8.24. Càlcul de $\mu_{\max A}$

El paràmetre k_{dA} , representa la constant de mort de la biomassa autotròfica i és necessari per trobar el valor final de $\mu_{\max A}$. Degut a la poca incidència que té en el procés de creixement de la biomassa autotròfica, s'assumeix que els valors bibliogràfics són suficientment representatius. Els valors de k_{dA} proposats per Henze *et al.*(1986) varien entre 0.05 d^{-1} i 0.15 d^{-1} .

8.4.1. Càlcul de $\mu_{\max A}$ amb el Respiròmetre Tancat Seqüencial

Segons les Equacions 8.28 i 8.29, el factor $\mu_{\max A}$ és proporcional a la biomassa autotròfica i el creixement d'aquesta es dona de manera exponencial a partir d'una concentració inicial. Així doncs per ajustar millor les condicions dels experiments al rang de treball del RTS, els assaigs es duen a terme amb concentracions inicials baixes de biomassa autotròfica, cosa que permet observar l'evolució de les OUR al llarg del procés de creixement de la biomassa. La presència de biomassa nitrificant en una mostra de fangs resulta baixa en comparació amb la biomassa heterotròfica i cal tenir-ho en compte per utilitzar una quantitat de fangs on hi hagi suficient biomassa autotròfica per obtenir un perfil de OUR representatiu per la determinació de $\mu_{\max A}$

De manera concreta l'assaig consisteix en primer lloc en mesurar la respiració en condicions endògenes, posteriorment afegir Amoni i mesurar l'evolució de la OUR fins l'esgotament de l'amoni. El procediment experimental que se segueix es descriu a continuació:

- Dipositar 500 ml del fang que volem caracteritzar en el tanc d'aeració i enrasar amb aigua de xarxa fins a un volum de 8 litres.
- Afegir la quantitat necessària de bicarbonat sòdic per mantenir el pH dins dels nivells òptims per dur a terme la nitrificació.
- Aplicar la metodologia de l'assaig respiromètric tal i com s'indica en l'Annex 4.

A la Figura 8.25 es presenta un respirograma que obtingut en l'aplicació del protocol de l'Annex 4 en el qual s'observa com, inicialment, la respiració dels fangs disminueix de manera progressiva degut al procés de mort de la biomassa heterotròfica i com a partir de l'addició de clorur d'amoni s'incrementa l'activitat de la biomassa autotròfica i les OURs augmenten fins a un valor màxim a partir del qual tornen a disminuir recuperant als valors inicials de OUR endògena.

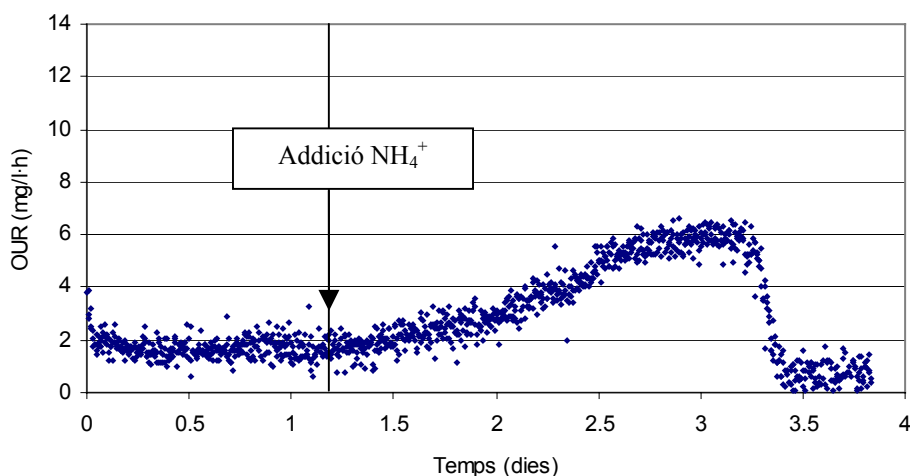


Figura 8.25. Respirograma obtingut en l'assaig de determinació de μ_{maxA}

8.4.2. Càlcul de la OUR deguda a la Nitrificació

A la Figura 8.25 hi tenim representat un respirograma típic obtingut en un assaig de determinació de μ_{maxA} . Com hem vist en l'apartat anterior en aquest respirograma la OUR està formada per la OUR endògena de la biomassa heterotròfica (OUR_{end}) i la OUR de la biomassa autotròfica (OUR_{nit}) tal i com es representa en l'Equació 8.25.

$$\begin{aligned} OUR &= OUR_{nit} + OUR_{end} \\ &\quad \downarrow \\ OUR_{nit} &= OUR - OUR_{end} \end{aligned} \quad (8.25)$$

Per calcular μ_{maxA} cal diferenciar entre aquests dos tipus de OUR i utilitzar únicament les dades produïdes en la respiració de la biomassa autotròfica, i en aquest sentit s'ha creat un protocol de tractament dels respirogrames que permet separar l'efecte de cada biomassa. El tractament dels respirogrames consta de tres passos que són els següents:

1. Obtenció del respirograma
2. Càlcul de la OUR_{end}
3. Determinació de la OUR_{nit}

1. Obtenció del respirograma

L'obtenció del respirograma consisteix en passar les dades obtingudes en l'assaig respiromètric a un full de càlcul en el qual es du a terme el tractament i a partir del fitxer de dades que s'obté en cada experiment representar gràficament l'evolució de les OUR al llarg del temps.

2. Càlcul de la OUR endògena

La OUR endògena disminueix de manera continua al llarg de l'assaig ja que en cap moment es produeix un aport de substrat en forma de matèria orgànica, per tant en el període de temps anterior a l'addició de l'amoni i en el període de temps posterior a la degradació total de l'amoni la OUR experimental coincideix únicament amb la OUR_{end} .

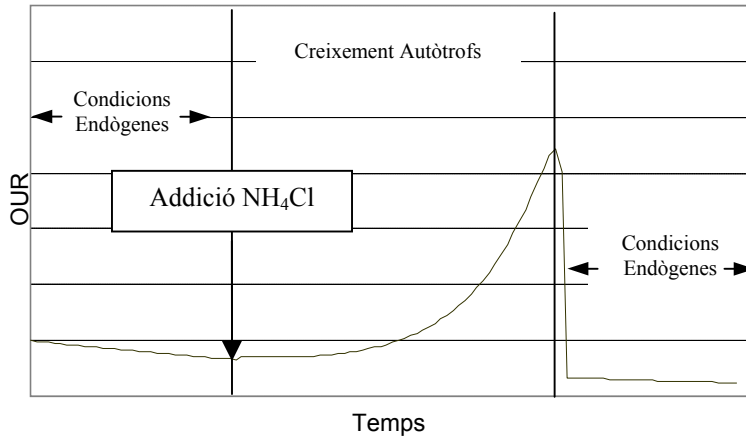
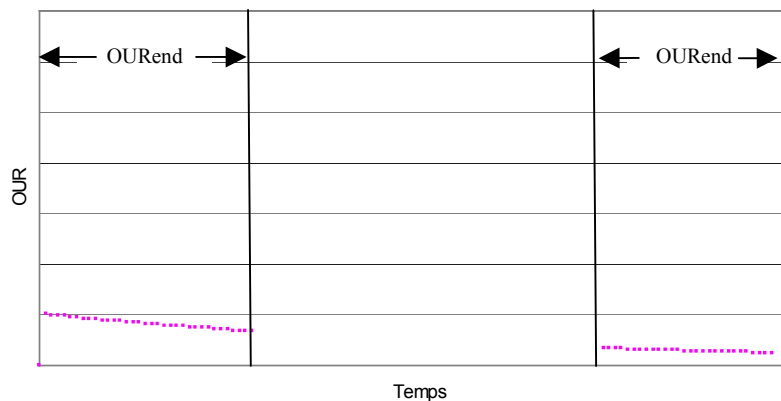


Figura 8.26. OUR teòrica en un assaig de determinació de $\mu_{\max A}$

Utilitzant les dades de l'assaig en el full de càlcul s'eliminen les OUR enregistrades durant el període de temps en el qual es produeix consum d'amoni tal i com es mostra a la Figura 8.27, obtenint 2 grups de punts que representen la OUR endògena. Ajustant els punts a una equació exponencial es troba l'expressió que determina la desaparició de la biomassa heterotròfica al llarg de l'assaig, o sigui la OUR_{end} , i l'aplicació de l'equació trobada en funció del temps ens permet conèixer el valor que té la OUR endògena en qualsevol moment de l'experiment.



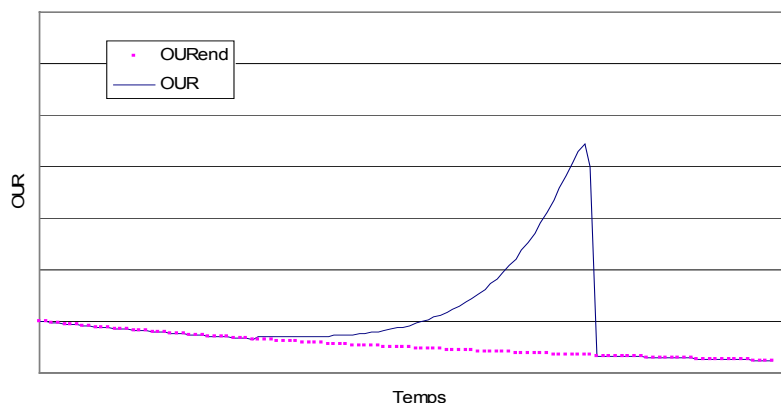


Figura 8.27. OUR i OUR endògena en un assaig de μ_{maxA}

En el quadre següent es mostra un exemple de l'aplicació del tractament per la determinació de la OUR_{nit} a un respirograma experimental

1. Es parteix d'un respirograma en el qual es representa la OUR endògena i la OUR nitrificació.
2. Es calcula l'equació que representa la disminució de la OUR endògena
3. Un cop trobats els valors de OUR endògena es resten dels valors de OUR total representats en la primera gràfica per trobar la OUR produïda únicament pel consum d'amoni.

Determinació de la OUR nitrificació

Utilitzant els valors obtinguts a partir de l'equació que descriu la tendència de la OUR endògena es fa la diferència amb amb els valors de OUR total i s'obté la OUR produïda únicament pel consum d'amoni, OUR_{nit} (Figura 8.28.).

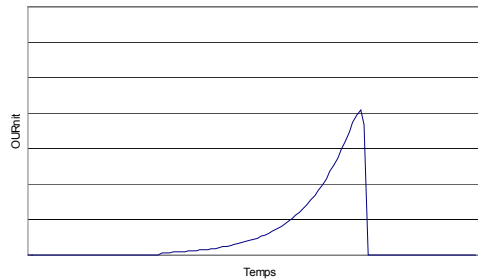


Figura 8.28. OUR_{nit} : Respiració deguda a la Nitrificació en un assaig de μ_{maxA} .

Tal i com s'ha descrit en l'apartat anterior el valor de μ_{maxA} correspon al Ln de les OUR_{nit} des de que afegim l'amoni fins que s'esgota. Així doncs a partir del respirograma de la Figura 8.28 i l'opció d'ajust exponencial del programa "Anàlisi Respirometries" determina el valor de μ_{maxA} tal i com es mostra a la Figura 8.29.

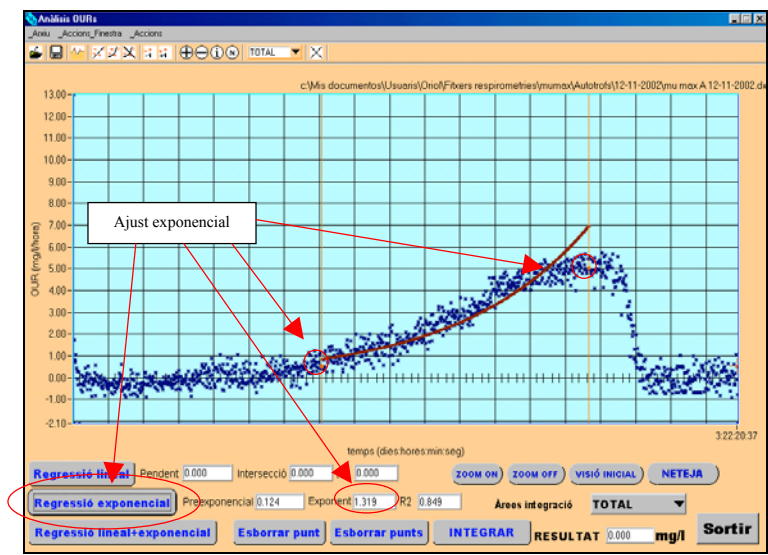


Figura 8.29. Determinació de μ_{maxA} amb l'aplicació "Anàlisi Respirometries".

A partir del respirograma es determina la velocitat màxima específica de creixement dels microorganismes autòtrofs. Com hem vist en l'apartat anterior, el valor de $\mu_{\max A}$ correspon al logaritme neperià de les OUR des de que afegim l'amoni fins que aquest s'esgota.

8.4.3. Experiments

En la determinació de $\mu_{\max A}$ s'utilitzen fangs de la instal·lació pilot del departament EQATA que es troba en el laboratori 215. Consisteix en un planta pilot de configuració tipus Reactor Discontinu Seqüencial que tracta aigües residuals urbanes amb un gran contingut en nitrogen. Els nivells d'eliminació d'amoni en aquest fang són alts i per tant el sistema té la capacitat de realitzar la nitrificació. En total es va analitzar $\mu_{\max A}$ en 6 assaigs diferents els resultats dels quals es presenten a la Taula 8.12. Els respirogrames individuals corresponents a cadascun dels assaig es troben a l'Annex 4.C.

Taula 8.12. Resum dels resultats obtinguts en la determinació de la velocitat específica de creixement dels microorganismes autòtrofs.

Nº Assaig	Data assaig	Valor $\mu_{\max A}-k_{dA}$ (d ⁻¹)	R ²	Conc. N-NH ₄ ⁺ (mg N/L)	SSV (mg/L)	Temperatura mitjana (°C)	pH mig
1	7-11-2002	1.98	0.743	38.8	333	24	7.28
2	12-11-2002	1.56	0.808	38.8	223	23.6	8.24
3	19-11-2002	1.70	0.772	38.8	180	23.9	8.44
4	9-3-2003	1.51	0.587	10	208	25.4	8.60
5	10-3-2003	1.34	0.756	25	178	26.10	8.08
6	12-3-2003	1.08	0.949	75	148	26.50	8.50
Valor mig		1.52					
Ref. bibliogràfiques		ASM1 $\mu_{\max A}$ 0.80 d ⁻¹ (a T ^a 20°C)					
		ASM1 $\mu_{\max A}$ 0.30 d ⁻¹ (a T ^a 10°C)					

En primer lloc tenim que els valors trobats experimentalment són alts respecte als trobats en la bibliografia. El valor més baix de $\mu_{\max A}$ dels fangs estudiats és de 1.08 d^{-1} i el valor més alt és de 1.98 d^{-1} . Segons ASM1, $\mu_{\max A}$ pren un valor de 0.80 d^{-1} a una temperatura de 20°C . A 10°C $\mu_{\max A}$ és 0.30 d^{-1} . Les característiques ambientals i de funcionament del sistema condicionen enormement el valor de $\mu_{\max A}$ que presenten els fangs i en el cas concret dels fangs del SBR-215 els valors alts de $\mu_{\max A}$ es deuen a que el sistema ha desenvolupat una gran capacitat per degradar l'amoni i que els assaigs respiromètrics es van realitzar a temperatures superiors als 23°C (Antoniou *et al.*, 1990). La influència de la temperatura en la velocitat de creixement i de nitrificació de la biomassa autotròfica es troba detallada en el Capítol 2 d'aquesta tesi.

8.4.4. Discussió

S'ha comprovat que el RTS funciona de manera satisfactòria a l'hora de dur a terme el seguiment de la respiració produïda pel creixement de la biomassa autotròfica. Tal i com s'ha explicat en l'Apartat 8.2. el RTS resulta un dispositiu especialment pràctic en els assaigs duts a terme a baixes concentracions de biomassa. Per tant, en el procés de determinació de $\mu_{\max A}$ s'ha optat per utilitzar el RTS en comptes del RT.

Les condicions inicials necessàries que es proposen per la determinació de $\mu_{\max A}$ amb el RTS són les següents:

- Concentració inicial de sòlids en suspensió baixa però amb suficient biomassa autotròfica per poder mesurar la respiració per nitrificació (300 mg SSV/L)
- Utilització d'una solució tampó per evitar la disminució del pH produïda per la nitrificació.
- Concentració inicial de substrat molt baixa per tal d'assegurar que partim de condicions endògenes (OURs inferiors al $5 \text{ mg /L}\cdot\text{h}$).
- Addicions d'amoni altes per prioritzar el procés de creixement de la biomassa autotròfica en front al de consum de l'amoni (superiors a $50 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{L}$).

Els respirogrames obtinguts en l'aplicació d'aquestes condicions s'han sotmès a un tractament per tal de diferenciar la influència de la biomassa heterotròfica i la biomassa autotròfica en el procés de respiració. Mitjançant un full de càlcul s'ha separat la OUR_{het} i la OUR_{aut} del respirograma obtingut.

L'aplicació del càlcul d'aproximacions exponencials del Programa d'Anàlisi Respiromètriques (PAR) en el respirograma de la OUR_{nit} ha permès determinar els valors de μ_{maxA} de manera ràpida i fiable.

La combinació entre RTS + tractament de dades + PAR s'ha mostrat com una metodologia de treball vàlida per la determinació de μ_{maxA} . En l'estudi dels fangs procedents del dispositiu SBR-215 s'ha determinat el valor de la constant de μ_{maxA} de manera que els resultats obtinguts amb el RTS es troben dins el rang de valors trobats en la bibliografia.

A partir dels diferents assaigs, s'ha elaborat el protocol per la determinació de la constant cinètica μ_{maxA} utilitzant el RTS (Annex 4.B). Els respirogrames obtinguts a partir de l'aplicació dels protocols es presenten en l'Annex 4.C d'aquest document.

8.5. Biomassa Autotròfica: Rendiment autotròfic Y_A

De manera anàloga a la determinació del rendiment heterotròfic, el coeficient estequiomètric Y_A relaciona la quantitat de biomassa nitrificant que es forma a partir de la degradació d'amoni en uns fangs actius.

$$Y_A = \frac{\text{biomassa formada}}{\text{N - NH}_4^+ \text{ consumit}}$$

En l'oxidació de l'amoni, una fracció del nitrogen passa a formar part de la biomassa autotròfica mitjançant el procés de creixement i la resta es consumeix per respiració directa dels microorganismes autotròfics presents en l'aigua. Aquest doble consum es representa en el diagrama següent.

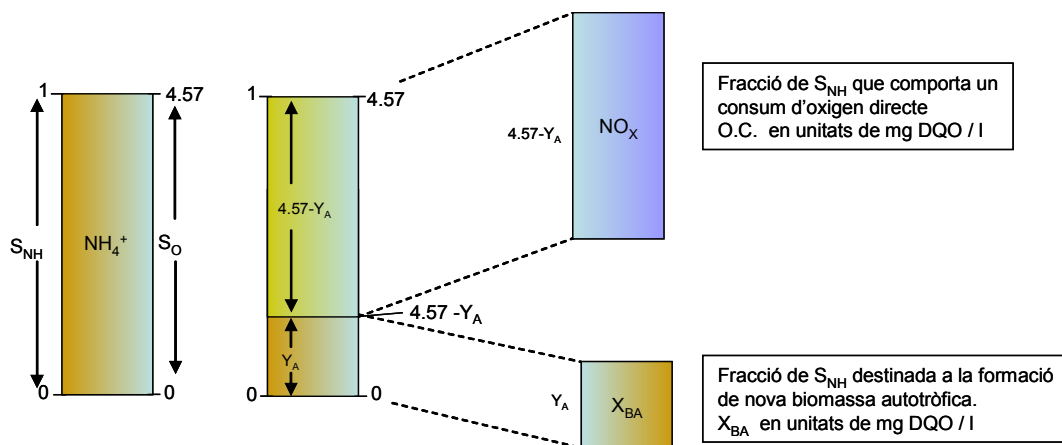


Figura 8.30. Transformació del Nitrogen per la biomassa autotròfica durant la nitrificació

El procés de formació nova biomassa autotròfica es representa a partir de l'expressió segons la qual per cada mg de nitrogen en forma d'amoni degradat es produeixen Y_A mg de nova biomassa autotròfica:

$$\text{formació biomassa} = \frac{Y_A \text{ mg } X_{BA} \text{ formada}}{1 \text{ mg } N - NH_4^+ \text{ consumit}}$$

El procés de consum d'oxigen es representa en l'expressió a continuació en la qual es mostra com per cada mg de nitrogen en forma d'amoni degradat es consumeixen $4.57 - Y_A$ mg d'oxigen.

$$\text{Oxigen consumit} = \frac{4.57 - Y_A \text{ mg } O_2 \text{ consumit}}{1 \text{ mg } N - NH_4^+ \text{ consumit}}$$

El valor 4.57 representa la quantitat teòrica d'oxigen que es requereix en la oxidació completa d'un mg de $N-NH_4^+$ segons la estequiometria de la reacció de nitrificació presentada en el capítol 2 i els processos que es mostren a la Taula 8.13

Taula 8.13. Representació en forma de matriu dels processos que tenen lloc en la nitrificació

Components Procés	1 X_{BH}	2 X_{BA}	3 S_S	3 S_{NH}	4 S_O	Velocitat de reacció
1. Creixement dels heteròtrofs	1		$-\frac{1}{Y_H}$	$-i_{XB}$	$-\frac{1 - Y_H}{Y_H}$	$\mu_{maxH} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot X_{BH}$
2. Creixement dels autòtrofs		1		$-i_{XB} \frac{1}{Y_A}$	$-\frac{4.57 - Y_A}{Y_A}$	$\mu_{maxA} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_O}{K_{O_A} + S_O} \cdot X_{BA}$
3. Mort dels heteròtrofs	-1				-1	$k_d \cdot X_{BH}$
4. Mort dels Autòtrofs		-1				$k_{dA} \cdot X_{BA}$
Unitats	Biomassa heterotròfica activa ($M(DQO)l^{-1}$)	Biomassa autotròfica activa ($M(DQO)l^{-1}$)	Substrat fàcilment biodegradable ($M(DQO)l^{-1}$)	Nitrogen en forma de $NH_4^+ NH_3$ ($M(N)l^{-1}$)	Oxigen (DQO negativa) ($M(DQO)l^{-1}$)	Paràmetres cinètics: Creixement i mort dels heteròtrofs: $\mu_{maxH}, K_S, K_{OH}, k_d$ Creixement i mort dels autòtrofs: $\mu_{maxA}, K_{N_A},$ K_{O_A}, k_{dA} Paràmetres estequiomètrics: Rendiment heteròtrofs: Y_H Rendiment autòtrofs: Y_A

A partir de l'anterior expressió trobem la següent fórmula, que representa l'oxigen consumit en el procés de conversió d'amoni a nova biomassa autotròfica:

$$\frac{4.57 - Y_A}{1} = \frac{\text{Oxigen Consumit}}{\text{Nitrogen}} = \frac{\int OUR dt}{\text{Nitrogen}}$$

$$\int OUR dt = \text{Oxigen Consumit} = (4.57 - Y_A) \cdot S_{NH} \text{ consumit} \quad (8.34.)$$

L'expressió 8.34. correspon a l'equació d'una recta, on el factor $(4.57 - Y_A)$ coincideix amb el pendent d'aquesta recta.

Cal tenir en compte que la nitrificació es produeix en dues etapes seqüencials i que cada etapa té un coeficient de rendiment Y diferent. A la primera etapa els microorganismes amonioxidants transformen l'amoni a nitrit i, a la segona etapa el nitrit es transforma finalment a nitrat a partir dels microorganismes nitritoxidants. En l'oxidació de l'amoni i del nitrit, una fracció del nitrogen passa a formar part de la biomassa amonioxidant i nitritoxidant mitjançant el procés de creixement i la resta es consumeix per respiració directa dels microorganismes presents en l'aigua. Aquest doble consum, en les dues etapes, es representa en el diagrama següent.

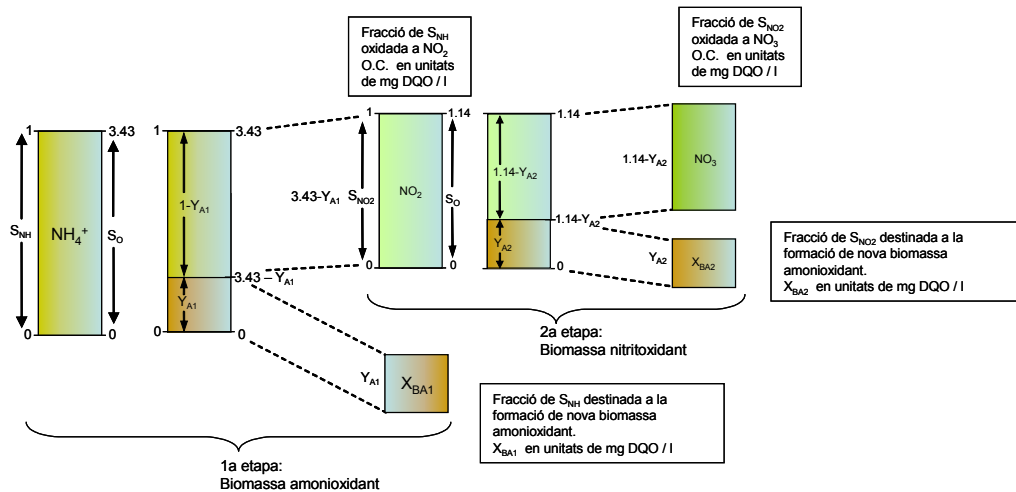


Figura 8.31. Formació de biomassa i Consum d'oxigen en la nitrificació separada en 2 etapes

A la matriu que es presenta a continuació es mostren els processos que es produeixen en uns fangs actius amb la reacció de nitrificació separada en dues etapes.

Taula 8.14. Representació en forma de matriu dels processos que tenen lloc en la nitrificació separada en 2 etapes

Components Procés	1 X_{BH}	2 X_{BA1}	3 X_{BA2}	4 S_S	5 S_{NH}	6 S_{NO2}	7 S_O	Velocitat de reacció
1. Creixement dels heteròtrofs	1			$-\frac{1}{Y_H}$	$-i_{XB}$		$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$	$\mu_{maxH} \cdot \frac{S_S}{K_S+S_S} \cdot \frac{S_O}{K_O+S_O} \cdot X_{BH}$
3. Mort dels heteròtrofs	-1						-1	$k_d \cdot X_{BH}$
2. Creixement dels Amonioxidants		1			$-i_{XB} \frac{1}{Y_{A1}}$		$-\frac{3.43-Y_{A1}}{Y_{A1}}$	$\mu_{max1} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH}+S_{NH}} \cdot \frac{S_O}{K_{O1}+S_O} \cdot X_{BA1}$
4. Mort dels Amonioxidants		-1						$k_{dA1} \cdot X_{BA1}$
2. Creixement dels Nitritoxidants			1			$-i_{XB} \frac{1}{Y_{A2}}$	$-\frac{1.14-Y_{A2}}{Y_{A2}}$	$\mu_{max2} \cdot \frac{S_{NO2}}{K_{NO2}+S_{NO2}} \cdot \frac{S_O}{K_{O2}+S_O} \cdot X_{BA2}$
4. Mort dels Nitritoxidants			-1					$k_{dA2} \cdot X_{BA2}$
Unitats	Biomassa heterotròfica activa (M(DQO)l ⁻¹)	Biomassa autotròfica Amonioxidants activa (M(DQO)l ⁻¹)	Biomassa autotròfica Nitritoxidants activa (M(DQO)l ⁻¹)	Substrat àcilment Biodegradable (M(DQO)l ⁻¹)	Nitrogen en forma de NH ₄ ⁺ NH ₃ (M(N)l ⁻¹)	Nitrogen en forma de NO ₂ ⁻ (M(N)l ⁻¹)	Oxigen (DQO negativa) (M(DQO)l ⁻¹)	Paràmetres cinètics: Creixement i mort dels heteròtrofs: $\mu_{maxH}, K_S, K_{OH}, k_d$ Creixement i mort dels autòtrofs: $\mu_{maxA1}, \mu_{maxA2}, K_{NH}, K_{NO2}, K_{O1}, k_{dA}$ Coeficients estequiòmètrics: Rendiment heteròtrofs: Y_H Rendiment autòtrofs: Y_{A1}, Y_{A2}

A partir de la Figura 8.31., s'observa com el procés de formació nova biomassa amonioxidant es representa en l'expressió segons la qual per cada mg de nitrogen en forma d'amoní degradat es produeixen Y_{A1} mg de nova biomassa amonioxidant:

$$\text{formació biomassa amonioxidant} = \frac{Y_{A1} \text{ mg } X_{BA1} \text{ formada}}{1 \text{ mg } N - NH_4^+ \text{ consumit}}$$

En aquesta etapa el procés de consum d'oxigen es representa en l'expressió a continuació en la qual es mostra com a partir de cada mg de nitrogen en forma d'amoní

degradat es consumeixen $3.43 - Y_{A1}$ mg d'oxigen. El valor 3.43 representa la quantitat teòrica d'oxigen que es requereix en l'oxidació completa d'un mg de $N-NH_4^+$ segons la estequiometria de la primera etapa de la reacció de nitrificació presentada en el Capítol 2.

$$\text{Oxigen consumit en l'oxidació de l'amoni} = \frac{3.43 - Y_{A1} \text{ mg } O_2 \text{ consumit}}{1 \text{ mg } N - NH_4^+ \text{ consumit}}$$

A partir de l'anterior expressió es troba la fórmula que representa l'oxigen consumit en el procés de conversió d'amoni a nova biomassa autotròfica amonioxidant:

$$\frac{3.43 - Y_{A1}}{1} = \frac{\text{Oxigen Consumit}}{\text{Amoni}} = \frac{\int OUR dt}{\text{Amoni}}$$

$$\int OUR dt = \text{Oxigen Consumit} = (3.43 - Y_{A1}) \cdot S_{NH} \text{ consumit} \quad (8.35.)$$

La segona etapa de la nitrificació, oxidació del nitrit, es dona de manera anàloga al procés d'oxidació de l'amoni. A partir del nitrit produït en el primer pas es produeix la formació de nova biomassa nitritoxidant i es dona un consum d'oxigen a causa de la formació de nitrat. El procés de formació nova biomassa nitritoxidant es representa a partir de l'expressió següent segons la qual per cada mg de nitrogen en forma de nitrit degradat es produeixen Y_{A2} mg de nova biomassa nitritoxidant:

$$\text{formació biomassa nitritoxidant} = \frac{Y_{A2} \text{ mg } X_{BA2} \text{ formada}}{1 \text{ mg } N - NO_2^- \text{ consumit}}$$

El procés de consum d'oxigen en la formació de nitrat es representa en l'expressió a continuació en la qual es mostra com a partir de cada mg de nitrogen en forma de nitrit degradat es consumeixen $1.14 - Y_{A2}$ mg d'oxigen. El valor 1.14 representa la quantitat

teòrica d'oxigen que es requereix en l'oxidació completa d'un mg de $N-NO_2^-$ segons la estequiometria de la segona etapa de la reacció de nitrificació presentada en el capítol 2.

$$\text{Oxigen consumit en l'oxidació del Nitrit} = \frac{1.14 - Y_{A2} \text{ mg } O_2 \text{ consumit}}{1 \text{ mg } N - NO_2^- \text{ consumit}}$$

De la mateixa manera que en el cas anterior, la fórmula que representa l'oxigen consumit en el procés de conversió de nitrit a nova biomassa autotròfica nitritoxidant és la següent:

$$\frac{1.14 - Y_{A1}}{1} = \frac{\text{Oxigen Consumit}}{\text{Nitrit}} = \frac{\int OUR dt}{\text{Nitrit}}$$

$$\int OUR dt = \text{Oxigen Consumit} = (1.14 - Y_{A2}) \cdot S_{NO_2} \text{ consumit} \quad (8.36.)$$

Interpretació dels respirogrames:

Per determinar el valor de Y_A , es té en compte el tipus respirogrames que s'obtenen experimentalment en l'addició d'una quantitat d'amoni a un fangs nitrificants. Normalment la conversió d'amoni a nitrit és el pas limitant en la reacció de la nitrificació separada en etapes. Si la velocitat d'oxidació de l'amoni és inferior a la velocitat d'oxidació dels nitrits llavors la presència de nitrits en el fang és gairebé nul·la perquè tots els nitrits que es produeixen són consumits immediatament per la biomassa nitritoxidant.

$$\mu_{\max A1} \cdot X_{BA1} \leq \mu_{\max A2} \cdot X_{BA2} \rightarrow [NO_2] \cong 0$$

A la Figura 8.32. s'observa com la disminució del l'amoni produeix un increment quasi instantani de la concentració de nitrats i que, durant l'assaig, el valor de la OUR_{nit} augmenta lleugerament degut al creixement que experimenta la biomassa autotròfica.

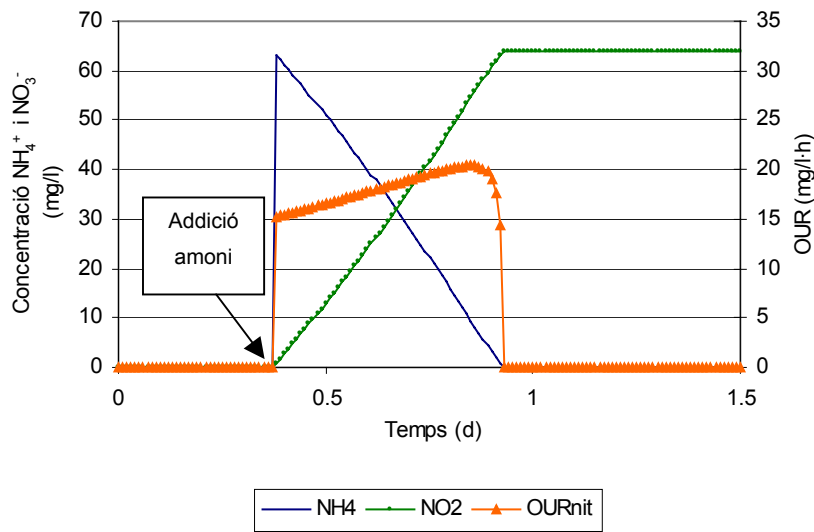


Figura 8.32. Evolució de la OUR_{nit} , la concentració d'amoni i nitrats en un assaig per la determinació de Y_A

En cas d'obtenir un respirograma com de l'anterior figura es considera el rendiment com un valor únic i global per la reacció de nitrificació. En aquesta situació les velocitats de creixement individuals de cada etapa i el respirograma que se n'obté no permeten distingir entre les dues poblacions de microorganismes autòtrofs tot i saber que existeixen.

Una situació diferent es produeix quan els amonioxidants tenen una velocitat d'oxidació superior a la capacitat de degradació dels nitritoxidants. El que succeeix en aquest cas és que, els nitrits s'acumulen en l'aigua i en el moment en que s'esgota l'amoni present els amonioxidants aturen la seva activitat. Llavors la OUR_{nit} disminueix però sense arribar a zero perquè els nitritoxidants continuen degradant els nitrits acumulats. La Figura 8.31. mostra l'evolució de la OUR_{nit} i els compostos del nitrogen en una situació d'aquest tipus. A partir del respirograma obtingut es poden determinar els rendiment individuals dels dos tipus de biomassa i per tant, el tipus d'aproximació que es duu a terme en aquest cas és el de separar la influència cada població de microorganismes.

$$\mu_{\max A1} \cdot X_{BA1} > \mu_{\max A2} \cdot X_{BA2} \rightarrow [NO_2] > 0$$

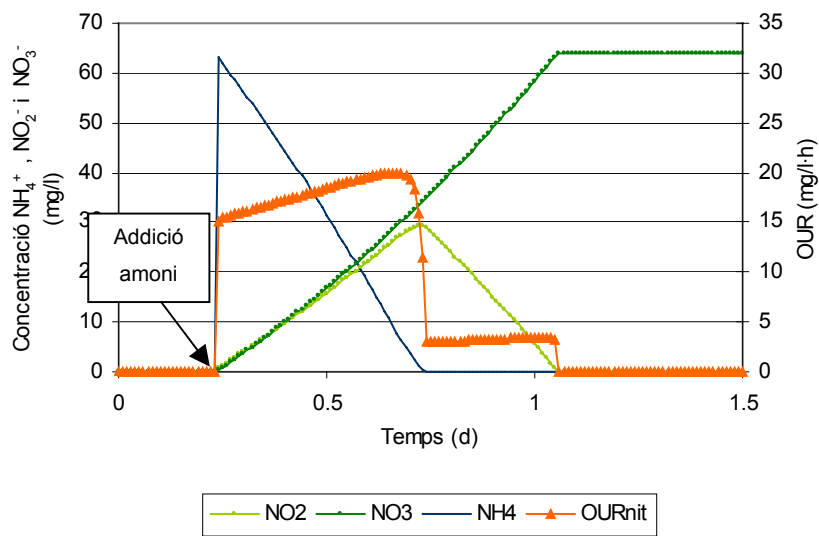


Figura 8.33. Evolució de la OUR_{nit} , la concentració d'amoni, nitrits i nitrats en un assaig per la determinació de Y_A

Així doncs quan el respirograma que s'obté és similar al de la Figura 8.32. es considera que la nitrificació es produeix com una sola etapa i el factor Y_A com un valor únic, mentre que si el respirograma que s'obté s'assembla al de la Figura 8.33. es existeix la possibilitat de determinar els rendiments individuals de les dues comunitats diferents de microorganismes autotròfics Y_{A1} i Y_{A2} .

La Figura 8.34. ens mostra la representació teòrica de la OUR corresponent a un assaig en batch on s'afegeix una quantitat d'amoni. Com ja s'ha mostrat anteriorment la OUR endògena consisteix en la respiració causada pel propi manteniment de la biomassa en absència de matèria orgànica o amoni, i correspon a l'àrea grisa de la Figura 8.34. mentre que la OUR_{nit} coincideix amb l'àrea ratllada de la figura i es produeix degut al consum d'oxigen a causa de l'addició d'una quantitat d'amoni.

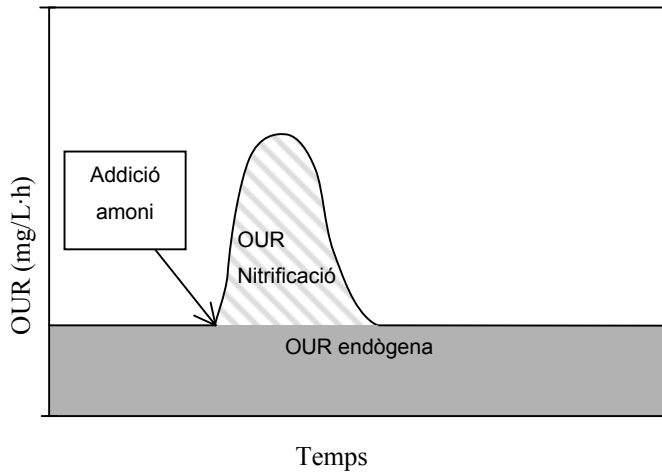


Figura 8.34. Respirograma amb addició d'amoni extern

Com hem vist en el Capítol 4, la integral de la corba de la OUR correspon a l'oxigen consumit. Així doncs, l'àrea que es troba per sota de la OUR nitrificació coincideix amb la quantitat total d'oxigen consumit en la degradació de l'amoni aportat, tal i com s'indica en l'equació 8.34. En la determinació del rendiment de la biomassa autotròfica es duen a terme assaigs respiromètrics en els quals s'addicionen diferents quantitats conegudes d'Amoni i es determinen les quantitats d'oxigen consumit en cada cas. A partir de la representació gràfica de la quantitat d'oxigen consumit en front de la quantitat d'Amoni afegit s'obté una recta, el pendent de la qual coincideix amb el factor $(4.57 - Y_A)$ de l'equació 8.34.

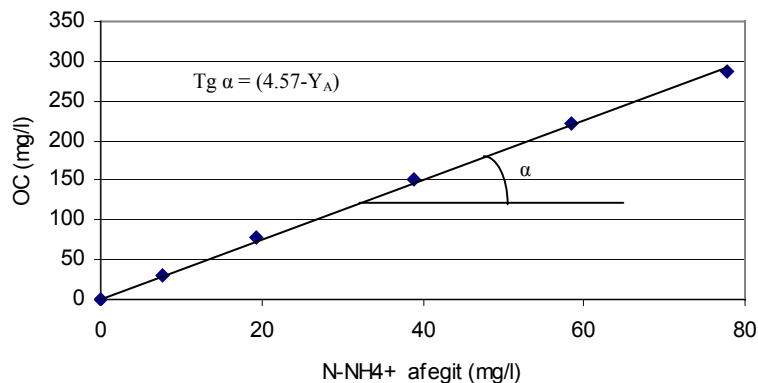


Figura 8.35. Oxigen consumit respecte Nitrogen afegit en la determinació de Y_A

Un cop determinat ($4.57-Y_A$) es pot trobar fàcilment el valor de Y_A característic dels fangs en els quals s'hagi dut a terme l'experiment.

8.5.1. Càlcul de Y_A amb el Respiròmetre Tancat Seqüencial

Per trobar el valor de Y_A s'utilitza el Respiròmetre Tancat Seqüencial amb una concentració inicial de biomassa suficientment alta per tenir una bona quantitat de microorganismes nitrificants en el tanc d'aeració. Per tal que l'escala de l'experiment s'ajusti a les característiques de treball del RTS s'utilitzen fangs nitrificants en un rang de concentracions entre 2500–3000 mg SSV/L ja que, en aquestes condicions s'obtenen OURs suficientment mesurables i per tant tindrem un respirograma vàlid per la determinació de l'oxigen consumit sense que l'experiment s'allargui excessivament. De manera concreta, l'experiment consisteix en (1) deixar un fang nitrificant en condicions endògenes, (2) fer successives addicions de quantitats conegudes d'amoni, (3) quantificar l'oxigen consumit, (4) traçar la relació Oxigen consumit / Amoni degradat i (5) determinar el valor del rendiment autotròfic. El procediment experimental que segueix es descriu a continuació:

- Aplicar als fangs el pretractament específic tal i com es descriu a l'Annex 5.A.
- Dipositar 5 litres de fangs actius nitrificants concentrats en el tanc d'aeració
- Afegir la quantitat necessària de bicarbonat sòdic per mantenir el pH dins dels nivells òptims per dur a terme la nitrificació
- Aplicar la metodologia de l'assaig respiromètric tal i com s'indica a l'Annex 5.B.

Un respirograma obtingut a partir de l'aplicació de la metodologia de l'Annex 5.B. es mostra a la Figura 8.36. en el qual s'observa com inicialment els valors de OUR disminueixen degut a les condicions endògenes, i com just després de l'addició d'amoni augmenta la velocitat de consum d'oxigen, i com finalment es recuperen els valors inicials de OUR quan es consumeix completament l'amoni i ens tornem a trobar en les condicions endògenes.

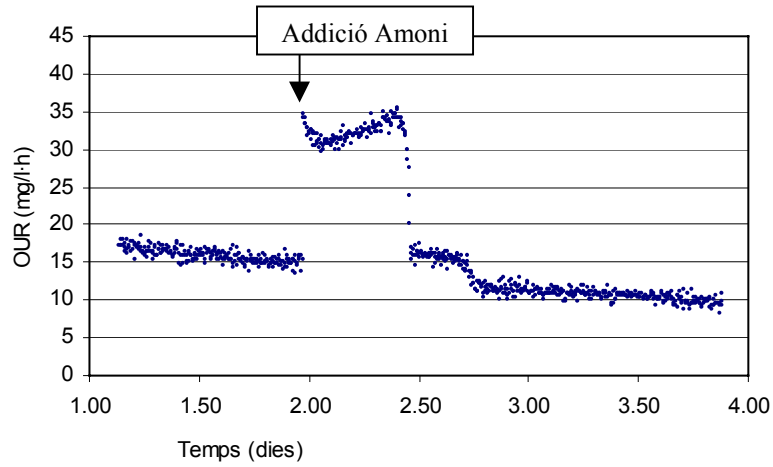


Figura 8.36. Respirograma obtingut en l'assaig de determinació de Y_A

Com hem vist anteriorment (Eq. 8.27.) la OUR dels respirogrames de fangs nitrificants està formada per la respiració endògena i la respiració causada per la nitrificació, per tant, el consum d'oxigen degut únicament a la nitrificació correspon a la diferència entre OUR i la OUR_{end} en els moments posteriors a l'addició del Nitrogen. Per diferenciar l'efecte de cadascuna de les velocitats de consum d'oxigen en el procés global, els respirogrames es sotmeten al tractament específic presentat en l'apartat 8.4.2. i amb el que s'obté un respirograma amb la OUR_{nit} i l'oxigen consumit degut únicament al procés de consum de l'amoni.

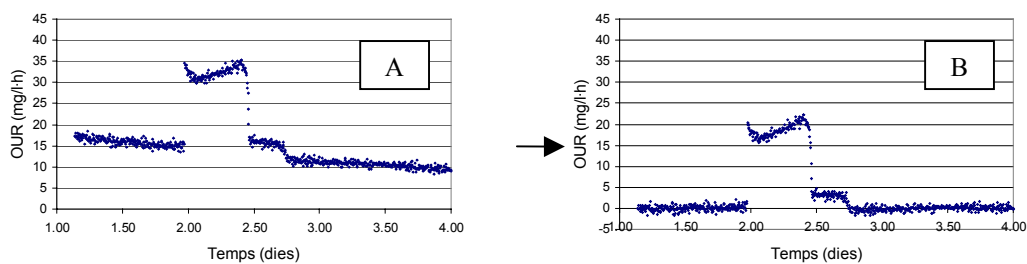


Figura 8.37. A: OUR total; B: OUR nitrificació

A partir del Respirograma de la Figura 8.37.B. es calcula l'àrea que li correspon al consum d'oxigen degut únicament a la nitrificació mitjançant el programa "Anàlisi

Respirometries” i la opció que ens permet trobar l’integral de la corba de OUR. El resultat obtingut es presenta a la Figura 8.38.

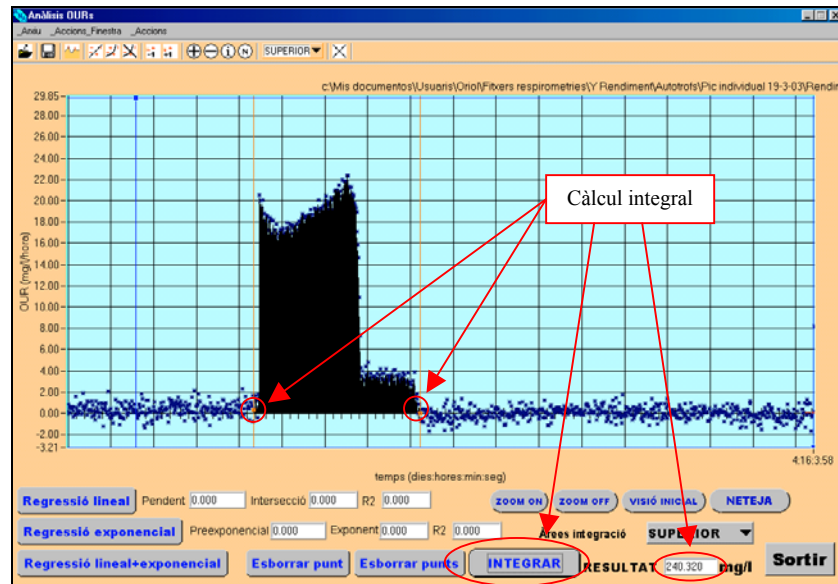


Figura 8.38. Determinació de l’OC en l’addició d’amoni en un assaig de Y_A

De la representació gràfica del valor de oxigen consumit en diferents addicions enfront la quantitat de l’amoni degradat en resulta una recta, el pendent de la qual coincideix amb el factor $(4.57-Y_A)$. A partir del pendent trobat podem determinar el rendiment dels microorganismes autotròfics.

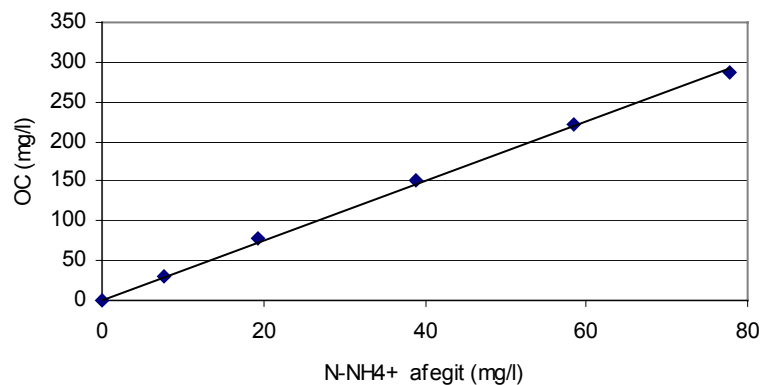


Figura 8.39. Oxigen consumit respecte Nitrogen afegit

8.5.2. Experiments

En la determinació de Y_A només s'ha realitzat un assaig complet degut a la llarga durada de l'experiment tot i que posteriorment s'han dut a terme assaigs d'addicions individuals per corroborar les dades obtingudes en l'assaig global de Y_A . A la Figura 8.40. podem veure el respirograma resultant de l'assaig de Y_A en el qual es van fer addicions de Clorur d'amoni per obtenir concentracions de 7.8, 19.5, 38.9, 58.3, 77.8 mg $N-NH_4^+/L$ respectivament.

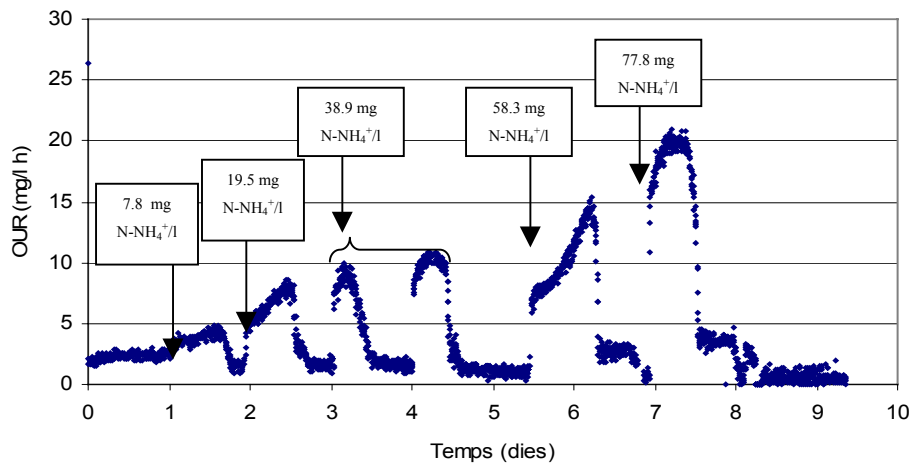


Figura 8.40. Respirograma per la determinació de Y_A amb les respectives concentracions de $N-NH_4^+$ afegides.

A la Taula 8.15. es presenten les concentracions d'amoni afegides junt amb les quantitats d'oxigen consumit determinades amb el programa d'anàlisi de respirometries.

Taula 8.15. Amoni degradat i Oxigen consumit en l'assaig Y_A

Nº Addició	Conc. $N-NH_4^+$ (mg/L)	NH_4Cl afegits (mg)	Oxigen Consumit (mg/L)
1	7.78	237.77	30.90
2	19.44	594.30	78.21
3	38.89	1188.88	151.92
4	58.33	1783.33	220.76
5	77.78	2377.77	287.83

De la representació de la quantitat d'oxigen consumit en front la quantitat d'amoni degradat s'obté una recta amb la següent forma

$$y = b \cdot x + a$$

- on b és el pendent de la recta
- a és el punt d'intersecció amb l'eix d'abscisses
- y és el valor d'oxigen consumit
- x és el valor de substrat degradat

Tal com s'ha explicat anteriorment el pendent de la recta correspon a el factor ($4.57 - Y_A$), per tant Y_A es calcula directament. El resultat es presenta a Taula 8.16.

Taula 8.16. Resultats de l'assaig de Y_A

Data assaig	pendent de la regressió	R^2	Valor Y_A	Nº punts	Rang de concentracions d'amoni utilitzat (mg N/L)
9-3-2002	3.7651	0.9987	0.80	5	7.78 – 77.78

En la determinació de Y_A es van utilitzar fangs del pilot tipus Reactor Discontinu Seqüencial SBR-215 degut a la seva capacitat de dur a terme la nitrificació. Aplicant la metodologia de l'apartat 8.5.1. s'obté un Y_A de 0.80 mg biomassa nitrificant formada / mg Nitrogen degradat·dia, valor que resulta ser molt superior als 0.24 mg Biomassa/mg nitrogen que proposa la bibliografia com a valor únic (Metcalf&Eddy, 2003, ASM1). Successives repeticions d'assaigs de respirogrames i la posterior validació amb el model creat a partir de Stella (veure a continuació) han corroborat els resultats obtinguts amb anterioritat per tant la conclusió és doncs que el mètode utilitzat implica una sobreestimació intrínseca del valor de Y_A .

8.5.3. Discussió

Independentment dels resultats obtinguts, el RTS i el programa “Anàlisi Respirometries” s'han mostrat com eines vàlides a l'hora d'aplicar la metodologia de

determinació de Y_A tot i que cal tenir una cura especial al ajustar correctament les condicions inicials per tal de no allargar excessivament els experiments sense que això repercuteixi en la qualitat de les dades obtingudes. En els assaigs amb biomassa autotròfica no s'han produït restriccions tècniques ni pràctiques per part del dispositiu, únicament cal tenir en compte la capacitat de tamponació del fang per tal de que els valors de pH estiguin sempre dins del rang òptim dels nitrificants ja que la degradació de grans quantitats d'amoni produeix una baixada del pH que podria arribar a inhibir la reacció de nitrificació.

8.5.4. Simulacions

A partir de les dades experimentals de l'assaig Y_A i el model plantejat amb la plataforma de simulació Stella Research (Capítol 5) es validen els resultats obtinguts individualment en cadascuna de les addicions d'amoni. El model plantejat per la eliminació del nitrogen amb Stella Research es troba a l'Annex 6 i consisteix en un sistema d'equacions que defineixen el comportament dels fangs actius estudiats a partir de les matrius d'ASM1. L'objectiu de les validacions és comprovar si l'aplicació dels els valors dels paràmetres determinats en un model matemàtic aconseguix representar el comportament del sistema amb suficient precisió. Per dur-ho a terme s'introdueix en el model proposat el valor de Y_A trobat en l'apartat anterior i les condicions inicials de l'assaig. A la taula següent es mostren les característiques principals de l'assaig de Y_A N° 4.

Taula 8.17. Valors de la simulació en l'Addició N°4

N° Addició	Data assaig	Valor Y_A	Concentració N-NH ₄ ⁺ (mg N/L)	Oxigen consumit (mg/L)
4	9-3-2003	0.80	58.33	220.76

Es duu a terme la simulació i es comparen els resultats obtinguts experimentalment amb els resultats trobats a partir del model (Figura 8.41.)

Com es pot veure a la figura, el perfil de les OUR simulades resulta diferent al perfil trobat experimentalment en la part final del respirograma perquè, tot i que en els moments posteriors a l'addició del nitrogen els valors experimentals i simulats segueixen la mateixa tendència, al cap d'un cert temps la OUR experimental cau fins a valors propers a 2 mg/L·h en els quals es manté estable durant un període de temps i OUR simulada continua pujant fins a tornar a les condicions endògenes.

Aquest graó que segueix la OUR experimental es deu a la presència de dos tipus diferents de biomassa autotròfica que tenen diferents velocitats d'oxidació del seus substrats i també valors distints a l'hora de consum oxigen, o sigui, de rendiment.

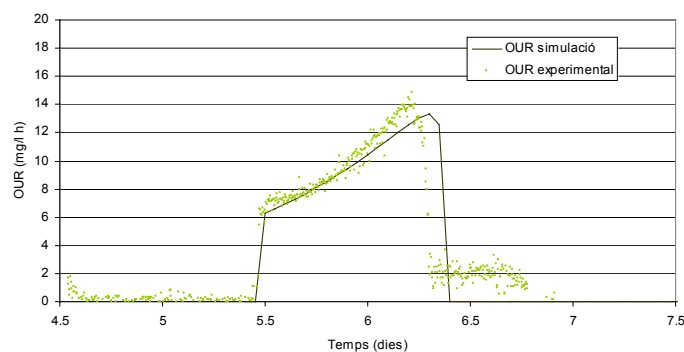


Figura 8.41. Correlació OUR experimentals amb OUR simulades

Com s'ha comentat anteriorment, la nitrificació està formada per dues reaccions i els microorganismes amonioxidants i nitritoxidants tenen característiques diferents tot i actuar de forma conjunta. Seguint el procediment de simulació de Stella es proposa un nou model de representació de la nitrificació en la qual se separen el processos d'oxidació del nitrit i d'oxidació del nitrat, proposant per cadascun els respectius coeficients de velocitat de creixement, quantitat de biomassa i sobretot rendiment: Y_{A1} pel amonioxidants i Y_{A2} per la població nitritoxidant. A la Figura a continuació es mostra l'esquema del model plantejat amb dues biomasses diferenciades.

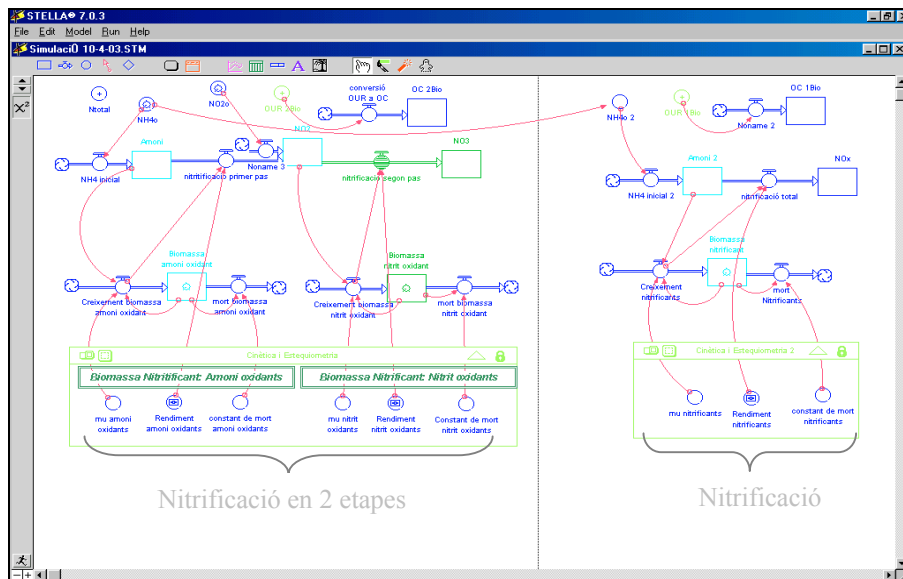


Figura 8.42. Esquema del procés de nitrificació en 2 passos

L'ajust del model proposat a la Figura anterior segons la metodologia explicada en el Capítol 6 permet trobar els valors de Y_{A1} i Y_{A2} que representen correctament el comportament real de la biomassa autotròfica en aquest assaig concret

Taula 8.18. Valors de la simulació en l'Addició N^o4 a partir del model amb 2 biomasses

N ^o Addició	Data assaig	Valor Y_{A1}	Valor Y_{A2}	Concentració N-NH ₄ ⁺ (mg N/L)	Oxigen consumit (mg/L)
4	9-3-2003	0.60	0.25	58.33	220.76

A la Figura 8.43. es pot observar com la representació dels dos rendiments diferents fa que el nivell de correlació entre dades sigui correcte, per tant els dos rendiments representen el que succeeix en realitat. La resta de resultats i les respectives simulacions amb Stella es troben a l'Annex 5.

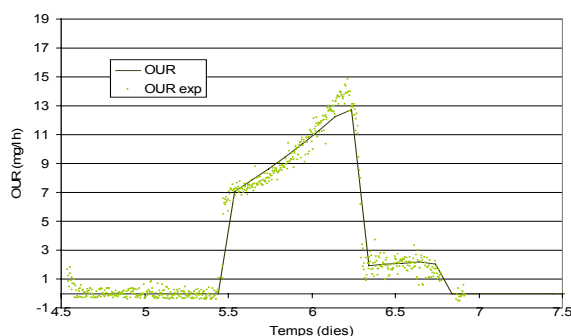


Figura 8.43. Comparació entre OUR obtingudes experimentalment i OUR simulades a partir del model de 2 biomasses de l'assaig de Y_A .

8.5.5. Discussió de les simulacions

Com es pot observar a la correlació, les dades experimentals i les dades simulades són molt similars quan s'utilitza el model de partició de la nitrificació en dues reaccions. L'aplicació del valor trobat experimentalment ($0.80 \text{ mg } X_{BA} \text{ formats/ mg } S_{NH} \text{ consumits}$) en el model descriu correctament el comportament real de la biomassa nitrificant per l'assaig de Y_A amb fangs del SBR-215 sempre que la velocitat dels amonioxidants produint nitrit sigui la mateixa que la dels nitritoxidants consumint el seu aliment. També s'ha comprovat que la suma dels rendiments parcials de cada biomassa coincideix amb el rendiment global i aquesta alta correlació entre dades es dona en la majoria de simulacions dutes a terme (veure Annex 5). Per tant la metodologia proposada per la determinació de Y_A es dona com a correcta tot i que es valors experimentals no s'assemblin als trobats a la bibliografia.

8.5.6. Discussió general

En la determinació del rendiment autotròfic Y_A s'ha comprovat que el RTS funciona correctament en les condicions proposades per l'assaig i que no presenta restriccions tècniques destacables. S'ha optat per utilitzar el RTS en front el RT degut a que en primer lloc el sistema d'automatització del RTS permet obtenir respirogrames més

precisos i en segon lloc degut a que la durada dels experiments desaconsellava l'ús del RT.

Les condicions inicials necessàries per la determinació de Y_A amb el RTS són les següents:

- Concentració inicial de sòlids entre 2500 i 3000 mg SSV/L per assegurar la presència de suficient biomassa nitrificant.
- Utilització d'una solució tampó per evitar la disminució del pH produïda per la nitrificació.
- Concentració inicial de substrat molt baixa per assegurar de que es comença l'assaig en condicions endògenes (OURs inferiors al 5 mg /L·h).
- Addicions d'amoni no inferiors a 5 mg/L N-NH₄⁺ per tal de provocar una respiració suficientment mesurable pel dispositiu respiromètric.

Els respirogrames obtinguts en l'aplicació d'aquestes condicions s'han sotmès a un tractament per tal de diferenciar la influència de la biomassa heterotròfica i la biomassa autotròfica en el procés global de respiració. Mitjançant un full de càlcul s'ha separat la influència de la OUR_{het} i la OUR_{aut} en els respirogrames.

El càlcul de la integral en els respirogrames mitjançant el Programa d'Anàlisi de Respirometries (PAR) ha permès determinar de manera ràpida i fiable les quantitats d'oxigen consumit en cadascuna de les addicions de d'amoni. Aquesta mesura és el pas previ a la determinació final del coeficient estequiomètric Y_A .

La combinació entre RTS + tractament de dades + PAR s'ha mostrat com una eina de treball vàlida per la determinació de Y_A .

En l'estudi dels fangs procedents del dispositiu SBR-215 s'ha determinat el valor de la constant de Y_A de manera que els resultats obtinguts amb el RTS difereixen dels valors trobats a la bibliografia.

Les simulacions realitzades amb el programa Stella Research han corroborat la validesa dels valors trobats mitjançant l'aplicació de la metodologia de treball proposada. El model desenvolupat per la validació dels resultats es pot trobar en l'Annex 6.

A partir dels diferents assaigs, s'ha elaborat el protocol per la determinació de la constant estequiomètrica Y_A utilitzant el RTS (Annex 5.B.). Els respirogrames obtinguts a partir de l'aplicació dels protocols i les validacions corresponents a cadascuna de les addicions d'amoní es troben en l'Annex N° 5 d'aquest document de tesi.

Capítol 9. Conclusions

Capítol 9: Conclusions

Del treball que s'ha dut a terme al llarg de la realització de la present tesi, se n'extreuen les següents conclusions:

1. Posada a punt del Dispositius Respiromètrics:

- S'ha dissenyat i construït un prototipus de Respiròmetre Tancat Seqüencial (RTS) que permet mesurar de manera semi-contínua la respiració d'uns fangs actius. La correcta automatització i monitorització del Respiròmetre Tancat Seqüencial ha permès la determinació i el seguiment dels valors de OUR durant períodes de temps relativament llargs. El RTS creat funciona de manera autònoma i no ha presentat problemes tècnics destacables sempre que les concentracions de biomassa en el sistema hagin sigut inferiors als 3500 mg SSV/L.
- S'ha creat el Respiròmetre Tancat (RT) que permet mesurar la respiració puntual d'una mostra de fangs actius en un moment concret. El RT s'ha mostrat com un dispositiu molt efectiu en condicions d'altres concentracions de biomassa, superiors als 4000 mg SSV /L, complementant d'aquesta manera les mancances tècniques del RTS.

2. Desenvolupament d'un programa informàtic per l'anàlisi de dades

- S'ha creat el Programa d'Anàlisi de Respirometries que ha permès l'anàlisi off-line de les dades, el tractament i la interpretació dels respirogrames obtinguts amb el RTS. El PAR s'ha validat tant en les aplicacions de càlcul d'aproximacions exponencials com en el càlcul d'integrals de perfils de OUR, donant com a resultat uns percentatges d'error mínims respecte a valors determinats de manera tradicional.

3. Determinació dels Paràmetres cinètics

- Constant de mort de la biomassa heterotròfica:

S'ha comprovat que per identificar la constant de mort de la biomassa és indispensable dur a terme assaigs amb concentracions de sòlids en suspensió molt altes, superiors als 4500 mg SSV/L. per tal que el procés de mort provoqui una resposta respiromètrica significativament mesurable. Per tant, en la determinació del la constant de mort s'ha utilitzat el RT perquè s'ajusta millor a les condicions requerides en l'assaig i ha donat resultats més satisfactoris, tot i l'inconvenient de la durada llarga dels assaigs. El valors de k_d i b_H determinats amb el RT són similars al rang de valors trobats a la bibliografia.

- Velocitat específica màxima de creixement de la biomassa heterotròfica:

La combinació del RTS + PAR s'ha mostrat com un metodologia de treball vàlida per la determinació del paràmetre cinètic μ_{maxH} . S'ha comprovat que la utilització del RTS en les condicions proposades produeix respirogrames que permeten identificar el valor de μ_{maxH} característic d'un fang i que el PAR permet determinar de manera directa la velocitat específica de creixement. El valors experimentals es troben dins el rang de valors bibliogràfics.

- Velocitat específica màxima de creixement de la biomassa autotròfica:

S'ha utilitzat la combinació de RTS + Tractament de les dades + PAR per determinar el valor de μ_{maxA} i els resultats obtinguts han sigut satisfactoris. El RTS s'ha adaptat perfectament a les condicions inicials necessàries per dur a terme els assaigs de mesura del creixement de la biomassa autotròfica, i els valors determinats experimentalment, tot i ser lleugerament superiors a les referències bibliogràfiques trobades, estan dins del rang normal de valors.

4. Determinació de coeficients estequiomètrics

- Rendiment Heterotròfic:

En la determinació del Rendiment de la biomassa heterotròfica Y_H s'han produït diferents situacions. Els resultats utilitzant substrat sintètic com a font d'aliment han sigut òptims, obtenint un valor de Y_H pràcticament exacte al proposat per la bibliografia. Per contra, en el cas de la utilització d'aigua residual com a font de substrat, el RTS ha presentat problemes de tipus pràctic relacionats amb la limitada capacitat volumètrica del tanc d'aeració. Aquestes dificultats han impedit l'obtenció respirogrames suficientment bons per la determinació del rendiment en aquestes condicions particulars. En el primer dels casos, la combinació entre RTS + PAR s'ha mostrat com una eina extremadament precisa per la determinació del coeficient Y_H , mentre que en el segon cas, cal replantejar els paràmetres de funcionament del RTS per aconseguir millors resultats respiromètrics.

- Rendiment Autotròfic:

En les condicions proposades, el RTS ha produït respirogrames satisfactoris per la determinació de l'oxigen consumit en les addicions d'amoni. La utilització combinada entre el RTS, el tractament dels respirogrames i el PAR ha permès determinar el valor del rendiment Y_A . El valor experimental identificat en els fangs estudiats ha resultat ser molt superior als valors trobats en les referències bibliogràfiques. S'ha creat un model de simulació de la nitrificació amb el programa Stella Research que ha permès validar els resultat obtinguts en la determinació de Y_A del fang estudiat.

S'ha comprovat com en algunes situacions, a partir dels respirogrames obtinguts i mitjançant el model de simulació de la nitrificació, es poden determinar per separat el rendiment de la biomassa amonioxidant i el rendiment de la biomassa nitritoxidant. Els resultats obtinguts en l'aplicació d'aquesta tècnica han mostrat

com la suma dels rendiments parcials dels amonioxidants i nitritoxidants coincideix amb el valor de Y_A global.

A la Taula 9.1. es mostra un esquema resum dels diferents paràmetres cinètics i estequiomètrics identificats, junt amb el tipus de respiròmetre utilitzat, les condicions dels assaigs i la localització dels protocols de treball elaborats

Taula 9.1. Resum dels paràmetres determinats i localització dels protocols per la seva identificació.

Paràmetres	Respiròmetre utilitzat	Condicions dels assaigs	Protocols		
			Preparació de l'assaig	Respirogram es obtinguts	
Cinètics	k_d-b_H	RT	<ul style="list-style-type: none"> Alta concentració de SSV Addició d'inhibidor de la nitrificació. 	Annex 1.D	Annex 1.E
	μ_{maxH}	RTS	<ul style="list-style-type: none"> Baixa concentració de SSV Addició d'inhibidor de la nitrificació. Addicions de substrat S_S de concentracions altes 	Annex 2.B	Annex 2.C
	μ_{maxA}	RTS	<ul style="list-style-type: none"> Baixa concentració de SSV Addició de solució tampó per mantenir el pH. Addicions d'amoni S_{NH} de concentracions altes 	Annex 3.B	Annex 3.C
Estequiomètrics	Y_H	RTS	<ul style="list-style-type: none"> Concentracions mitjanes de SSV Addició d'inhibidor de la nitrificació. Addicions de substrat S_S de concentracions altes 	Annex 4.B	Annex 4.C
	Y_A	RTS	<ul style="list-style-type: none"> Concentracions mitjanes de SSV Addició de solució tampó per mantenir el pH. Addicions d'amoni S_{NH} de concentracions altes 	Annex 5.B	Annex 5.C

4. Protocols de treball:

- S'han creat protocols de treball on es descriu de manera detallada la metodologia que cal seguir per la determinació dels paràmetres cinètics i estequiomètrics estudiats en aquesta tesi.

Capítol 10. Bibliografia

Capítol 10. Bibliografia

Agencia Europea del Medi Ambient. Directiva del consell 91/271/CEE sobre el tractament de les aigües residuals urbanes. *Diari oficial de la Comisió Europea* 135, 4-52. 1991.

Agencia Europea del Medi Ambient. Directiva del consell 98/15/CE per la qual es modifica la Directiva 91/271/CEE en relació a determinats requisits establerts en l'annex I sobre el tractament de les aigües residuals urbanes. *Diari oficial de la Comisió Europea* 67, 29-30. 1998.

Alleman J.E. and Irvine R.L. Nitrification in the sequencing batch biological reactor. *Journal Water Pollution and Control Federation*, 52[11], 2747-2754. 1980.

Anthonisen A.C., Loehr, R. C. and Prakasam T.B.S. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal Water Pollution Control Federation*, 48[5], 835-852. 1976.

Antoniou P., Hamilton J., Koopman B., Jain R. , Holloway B., Lyberatos G. and Svoronos S.A. Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria. *Water Research*, 24[1], 97-101. 1990.

APHA-AWWA-WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Editorial Díaz de Santos. Madrid. 1995.

Arnold E., Böhm B. and Wilderer P.A. Application of activated sludge and biofilm sequencing batch reactor technology to treat reject water from sludge dewatering systems: a comparison. *Water Science and Technology*, 41, 115-122. 2000.

Arsov R., Ribarova L., Topalova Y. and Mihailov G. On the kinetics of the nitrification-denitrification biological excess phosphorous removal processes. *Water Science Technology*, 32[7], 95-101. 1995.

Benfield and Randall. *Biological process design for wastewater treatment.* Prentice hall INC N.J. 1980.

Bisogni J.J. and Lawrence A.W. Relationships between biological solids retention time and settling characteristics of activated sludge. *Water Research*, 5, 753-763. 1971.

Campos J.L., Mosquera-Corral A., Sánchez M., Méndez R. and Lema J.M. Nitrification in saline wastewater with high ammonia concentration in an activated sludge unit. *Water Research*, 36 , 2555-2560. 2002.

Carrera J. Eliminación biológica de nitrógeno en un efluente con alta carga. Estudio de los parámetros del proceso y diseño de una depuradora industrial. *Tesi doctoral Universitat Autònoma de Barcelona.* 2001.

Carucci A., Dionisi D., Majone M. , Rolle E. and P. Smurra. Aerobic storage by activated sludge on real wastewater. *Water Research*, 35[16], 3383-3844. 2001.

Cech J.S., Chudoba J. and Grau P. Determination of kinetic constants of activated sludge microorganisms. *Water Science and Technology*, 17, 259-272. 1984.

Coen F., Vanderhaegen B., Boonen I., Vanrolleghem P.A. and Van Meenen P. Improved design and control of industrial and municipal nutrient removal plants using dynamic models. *Water Science and Technology*, 35[10], 53-61. 1997.

Colprim J. Determinació del model hidràulic d'una EDAR: la depuradora de Lloret de Mar. *Treball de tesina. Universitat de Girona.* 1995

CRC. Handbook of Chemistry and Physics: a ready-reference book of chemical and physical data. CRC Press, Inc, Boca Raton (Florida). 1996.

Daigger G. and Nolasco D. Evaluation and design of full-scale wastewater treatment plants using biological process models. *Water Science and Technology*, 31[2], 245-255. 1995.

Dangcong P., Bernet N., Delgenes, J. and Moletta R. Effects of oxygen supply methods on the performance of a sequencing batch reactor for high ammonium nitrification. *Water Environment Research*, 72 [2]. 2000.

De Clercq B., Coen F., Vanderhaegen B. and Vanrolleghem P.A. Calibrating simple models for mixing and flow propagation in waste water treatment plants. *Water Science and Technology*, 39[4], 61-69. 1999.

De la Sota A., Larrea L., Novak L., Grau P. and Henze M. Performance and model calibration of R-D-N process in pilot plant. *Water Science and Technology*, 31[2], 245-255. 1995.

Degrèmont. *Mémento Technique de l'eau. Neuvième édition* Ed.Lavoisier. Technique et Documentation, 1998.

Dircks K., Pind P.F., Mosbaek H. and Henze M. Yield determination by respirometry- The possible influence of storage under aerobic conditions in activated sludge. *Water SA*, 25[1], 69-74. 1999.

Dold P. A general model for the activated sludge process. *Prog. Water Technology*, 12[6], 47-77. 1980.

Dold, P.L. and Marais, G.v.R. (1986b) Evaluation of the general activated sludge model proposed by the IAWPRC task group. *Water Science and Technology*, 18 63-89.

Dupont R. and Sinkjaer O. Optimisation of wastewater treatment plants by means of computer models. *Water Science and Technology*, 30[4], 181-190. 1994.

Eckenfelder W.W. and Grau P. Activated sludge process design and control: Theory and practice. *Techonomic Publishing*, Lancaster Pennsylvania . 1992.

Ekama G.A., Dold P.L. and Marais G.v.R. Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge

systems. *Water Science and Technology*, 18[6], 91-114. 1986.

Escaler I. Eliminació biològica de nutrients (nitrogen i fòsfor) mitjançant el procés discontinu de fangs activats. Tesina d'especialitat. ETSECCPB. UPC. Barcelona. 161. 1997.

García P.A. and Fernandez-Polanco F. Parámetros de operación en sistemas de eliminación de nutrientes. Eliminació biològica de nutrients en aigües residuals. 2n curs d'Enginyeria Ambiental. Paperkite Editorial, Lleida. 1996.

Gómez J., Lema J.M. and Méndez J.R. La nitrificación biológica con cultivos axónicos o lodos activados. *Ciencia* 46 , 507-523. 1995.

Grady J., Daigger G. and Lim H. *Biological wastewater treatment*. Marcel Dekker, Inc., New York. 1999.

Grupta S.H. and Sharma R. Biological oxidation of high strength nitrogenous wastewater. *Water Research*, 30[3], 593-600. 1996.

Gujer W., Henze M., Mino T. and Van Loosdrecht M.C.M. Activated Sludge model No 3. *Water Science and Technology*, 39[1], 183-193. 1999.

Gutierrez O. Avaluació de l'activitat nitrificant en un sistema de biomassa fixada: estudi de l'efecte de la matèria orgànica. *Treball de Tesina. Universitat de Girona*. 2000

Hanaki K., Wantawin C. and Ohgaki S. Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor. *Water Research*, 24[3], 297-302. 1990.

Harremoës P. and Sinkjaer O. Kinetic interpretation of nitrogen removal in a pilot scale. *Water Research*, 29[3], 899-905. 1995.

Henze M. Characterisation of wastewater for modelling of activated sludge processes. *Water Science and Technology*, 25[6], 1-15. 1992.

Henze M., Grady C.P.L. Jr., Gujer W., Marais G.v.R. and Matsuo T. Activated sludge model No1. *IAWQ Scientific and Technical Report No1*. 1. 1987.

Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C., Marais G.v.R. and Van Loosdrecht M.C.M. Activated Sludge Model N°2D, ASM2D. *Water Science and Technology*, 39[1], 165-182. 1999.

Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C.M. and Marais G.v.R. Activated Sludge Model No. 2. *IAWQ Scientific and Technical Report No. 3*. 1995.

Hidaka T., Yamada H., Kawamura M., and Tsuno H. Effect of dissolved oxygen conditions on nitrogen removal in continuously fed intermittent-aeration process with two tanks. *Water Science and Technology*, 45[12], 181-188. 2002.

Holmberg A. and Ranta J. Procedures for parameter and state estimation of microbial growth process models. *Automàtica* 18[2], 181-183. 1982.

Hutton W.C. and LaRocca S.A. Biological treatment of concentrated ammonia wastewaters. *Journal Water Pollution Control Federation*, 47[5], 989-997. 1975.

Kappeler J. and Gujer W. Estimation of kinetics parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterisation of wastewater for activated sludge modelling. *Water Science and Technology*, 25[6], 125-139. 1992.

Khalid F. K. *Labwindows/CVI programming for begginers*. National Instruments Virtual Instrumentation Series. Prentice Hall PTR . 2000.

Kristensen H.G., la Cour Janssen J. and Elberg Jorgensen P. Batch test procedures as tools for calibration of the activated sludge models - A pilot scale demonstration. *Water Science and Technology*, 37[4-5], 235-242. 1998.

Larrea L., Garcia-Heras J.L., Ayesa E. and Florez J. Designing experiments to determine the coefficients of activated sludge models by identification of algorithms.

Water Science and Technology 25[6], 149-165. 1999.

Levine A.D., Tchobanoglous G. and Asano T. Characterisation of the size distribution of contaminants in wastewater: treatment and reuse implications. *Journal WPCF*, 57[7], 805-816. 1985.

Madigan M.T., Martinko J.M. and Parker J. Brock. *Biología de los microorganismos*. Prentice Hall Iberia, Madrid. 1997.

Metcalf and Eddy. *Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse*. McGraw-Hill International Editions [ISBN 0-07-041690-7]. 1991.

Novak L. *Behaviour and modelling of advanced activated sludge wastewater treatment plants for nutrient removal*. Tesis doctoral [Escuela superior de ingenieros industriales, San Sebastian]. 1994.

Novak L., Larrea L. and Wanner J. Estimation of maximum specific growth rate of heterotrophic and autotrophic biomass: a combined technique of mathematical modelling and batch cultivations. *Water Science and Technology*, 30[11], 171-80. 1994.

Nowak O., Franz A., Svardal K., Müller V. and Kühn V. Parameter estimation for activated sludge models with the help of mass balances. *Water Science and Technology*, 39[4], 113-120. 1999.

Palis J.C. and Irvine R.L. Nitrogen removal in a low-loaded single tank sequencing batch reactor. *Journal Water Pollution and Control Federation*, 57[1], 82-86. 1985.

Pavan P., Battistoni P., Traverso P., Musacco A. and Cecchi F. Effect of addition of anaerobic fermented OFSMW (Organic Fraction of Municipal Solid Waste) on biological nutrient removal (BNR) process: preliminary results. *Water Science and Technology*, 38[1], 327-334. 1998.

Pedersen J. and Sinkjaer O. Test of the activated sludge capabilities as a prognostic

tool on a pilot scale wastewater treatment plant. *Water Science and Technology*, 25[6], 185-194. 1992.

Pettersen B. Calibration, identifiability and optimal experimental design of activated sludge models. *Tesis doctoral. University of Gent.* 2000.

Randall C., Barnard J. and Stensel H. *Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal.* Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster. 1992.

Randall E.W., Wilkinson A. and Ekama G.A. An instrument for the direct determinations of oxygen uptake rate. *Water SA*, 17[11-18]. 1991.

Rickert D.A. and Hunter J.V. General nature of soluble and particulate organics in sewage and secondary effluent. *Water Research*, 5, 421-436. 1971.

Rös M., Dular M. and Farkas P.A. Measurement of respiration of activated sludge. *Water Research*, 22[1405-1411]. 1998.

Silverstein J.A. and Schroeder E.D. Performance of SBR activated sludge processes with nitrification/denitrification. *Journal Water Pollution Control Federation*, 55[4], 377-384. 1983.

Sollfrank U. and Gujer W. Simultaneous determination of oxygen uptake rate and oxygen transfer coefficient in activated sludge systems by an on-line method. *Water Research*, 24, 725-732. 1990.

Spanjers H. and Vanrolleghem P.A. Respirometry as a tool for rapid characterisation of wastewater and activated sludge. *Water Science and Technology*, 31[2], 105-114. 1995.

Spanjers H., Vanrolleghem P.A., Olsson G. and Dold P. *Respirometry in control of activated sludge process.* International Association on Water Quality, London, UK.

1998.

Spérandio M. and Paul E. Estimation of wastewater biodegradable COD fractions by combining respirometric experiments in various S_0/X_0 ratios. *Water Research*, 34[4], 1233-1246. 2000.

Terai H. and Mori T. Studies on phosphorilation coupled with denitrification and aerobic respiration in *Pseudomonas* denitrificants. *Botany magazine*, 38, 231. 1975.

Vanderhasselt A., Aspegren H., Vanrolleghem P.A. and Verstraete W. Settling characterisation using on-line sensors at a full-scale waste water treatment plant. *Water SA*, 25, 453-458. 1999.

Wanner O., Kappeler J. and Gujer W. Calibration of an activated sludge model based on human expertise and on mathematical optimisation technique – A comparison. *Water Science and Technology*, 25[4], 141-148. 1992.

Warner S.L. and Goldsman P. *Delphi by example*. QUE Corporation. 1996.

Wentzel M.C., Mbewe A. and Ekama G.A. Batch test for measurements of readily biodegradable COD and active organism concentrations in municipal wastewaters. *Water SA*, 117-124. 1995.

Yu R. Liaw S., Chang C. and Cheng W. Applying real-time control to enhance the performance of nitrogen removal in the continuous-flow SBR system. *Water Science and Technology*, 38[3], 271-280. 1998.

Annexos

Annexos

Annex 1. Protocol experimental per la determinació de K_d i b_H

Annex 2. Protocol experimental per la determinació de μ_{maxH}

Annex 3. Protocol experimental per la determinació de Y_H

Annex 4. Protocol experimental per la determinació de μ_{maxA}

Annex 5. Protocol experimental per la determinació de Y_A

Annex 6. Equacions i diagrama Nitrificació amb el Model Stella

Annex 7. Codis dels programes informàtics

Annex 1. Protocol experimental per la determinació de K_d i b_H

El procediment experimental detallat que s'utilitza en la determinació de K_d i b_H es presenta a continuació.

Reactius:

- 10 litres de fangs actius
- Inhibidor de la Nitrificació. Allythiourea ATU

A. Pretractament:

Per tal d'assolir més ràpidament l'estat endogen apliquem un pretractament als fangs. El que aconseguim amb aquest senzill tractament és eliminar una gran part del substrat soluble present de manera natural en els fangs i escurcem el temps que trigariem a assolir les condicions endògenes. Aquest procés consisteix en:

- Deixar decantar els fangs
- Treure el sobrenadant
- Substituir el sobrenadant amb aigua de la xarxa, enrasant fins a 10 litres.
- Repetir els punts anteriors 2 vegades més.

B. Procediment experimental:

1. Dipositar els 10 litres de fang pretractats en el tanc d'aeració.
2. Afegir ATU per tal d'inhibir l'efecte dels microorganismes nitrificants en la respiració total. D'aquesta manera les OURs resultants només es produeixen degut als microorganismes heteròtrofs. La concentració d'ATU necessària és de 2 mg/L com a mínim. En un assaig de 10 litres afegim 5 ml de la solució base d'ATU.
3. Tancar el tanc d'aeració, posar en marxa l'agitador mecànic i les bombes d'aeració.
4. Esperar 5 minuts per tenir una mescla completa i una quantitat suficient d'oxigen dissolt en els fangs.
5. Agafar mostres de fang per analitzar la concentració de Sòlids Volàtils en Suspensió i Sòlids Totals en suspensió.

6. Col·locar la sonda d'oxigen en la cel·la de mesura, tancar-la hermèticament i engegar l'agitador magnètic.
7. Comprovar que totes les connexions dels tubs estan ben fixades per tal de que no hi hagi pèrdues de líquid.

Fins a aquest punt hem preparat la part experimental de l'assaig. El que cal fer a continuació és posar a punt la part informàtica.

8. Comprovar que l'ordinador i el controlador de pH estan engegats i reben dades de manera correcta.
9. Obrir l'aplicació "Respiròmetre" de menú de programes de l'ordinador.
10. Un cop a la pantalla principal, clicar 2 cops a la finestra de "Bomba/Mesura".
11. Un cop s'obri la finestra podrem escollir els temps del cicle de treball. En el nostre cas seran:
 - Temps de bombeig: 60 segons
 - Punts descartats en la regressió: 30 punts
 - Temps de mesura: 130 segons
12. Tancar la finestra de "Bomba/Mesura".
13. Clicar en el botó "Inici" de la pantalla principal del programa per començar l'assaig.
14. Escollir el nom i la ubicació del fitxer on s'enregistraran les dades. Un cop ho hem fet el respiròmetre comença a treballar. La bomba de recirculació es posa en marxa, el fang entra a la cel·la de mesura i es comencen a enregistrar les dades de oxigen dissolt i OURs.
15. Comprovar que l'aplicació llegeix les dades i actua de manera correcta respecte als temps de mesura i bombeig que li hem especificat.
16. Deixem passar el temps necessari fins que es consideri que els fangs es troben en estat endogen. La durada de l'assaig ha de ser com a mínim de 24 hores. Es considera que un valor de 5 mg/L h és una OUR endògena acceptable.

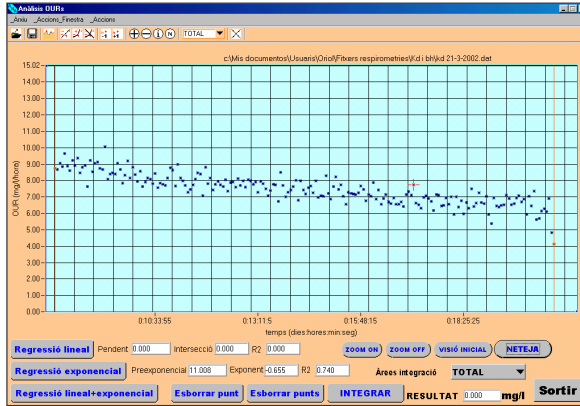
17. Un cop considerem que tenim suficients punts parem l'experiment. Per fer-ho utilitzar el botó "Sortir" de la pantalla principal de programa "Respirometries".
18. Agafar mostres de fang per analitzar la concentració de Sòlids Volàtils en Suspensió i Sòlids Totals en suspensió (Veure materials i mètodes).
19. Parar les bombes d'oxigen, els agitadors i l'oxímetre.
20. Buidar el dispositiu de fangs i netejar el sistema

En aquest punt es dona per finalitzada la realització de l'assaig respiromètric i es procedeix a l'anàlisi del respirograma obtingut.

C. Resultats obtinguts amb el RT

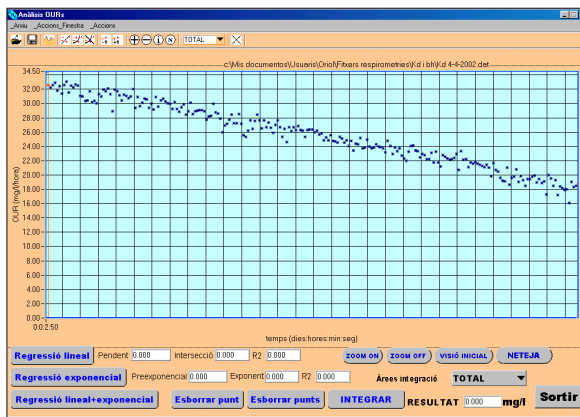
Els resultats obtinguts en l'aplicació de la metodologia per la determinació de K_d i b_H amb el RTS es mostren a continuació.

Assaig N°1: Determinació K_d

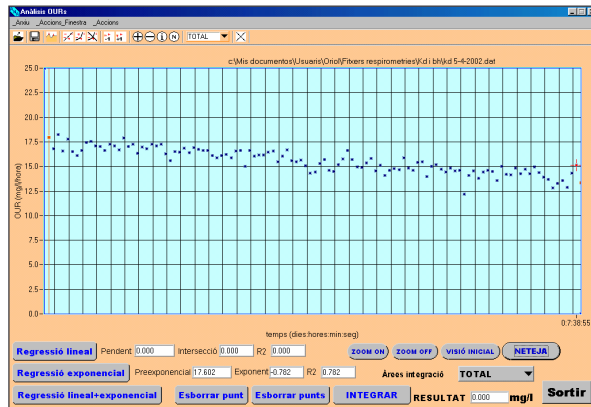


Data	21-3-2002
Valor k_d	0.657
R^2	0.735
Valor b_H	2.16
SST	N/D
Temps mesura	12 h

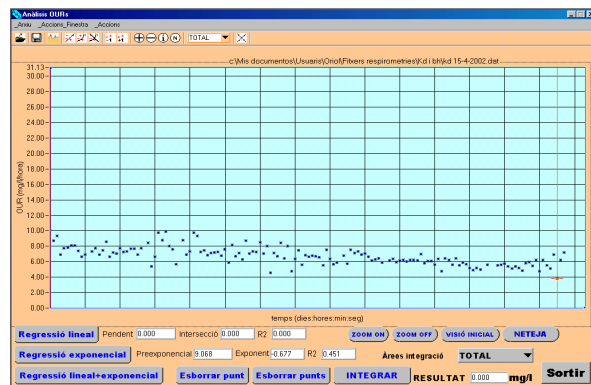
Assaig N°2: Determinació K_d



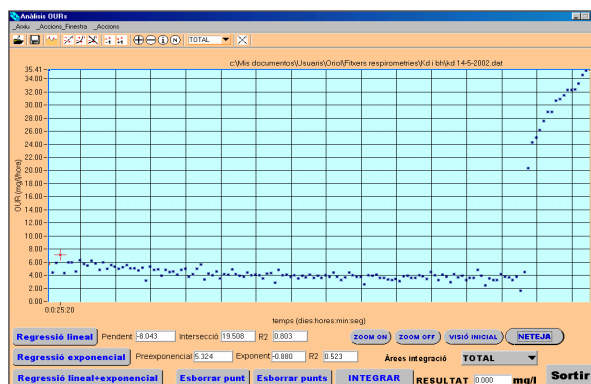
Data	4-4-2002
Valor k_d	0.945
R^2	0.956
Valor b_H	0.11
SST	N/D
Temps mesura	15 h

Assaig N°3: Determinació K_d 

Data	5-4-2002
Valor k_d	0.778
R^2	0.776
Valor b_H	2.56
SST	N/D
Temps mesura	7.75

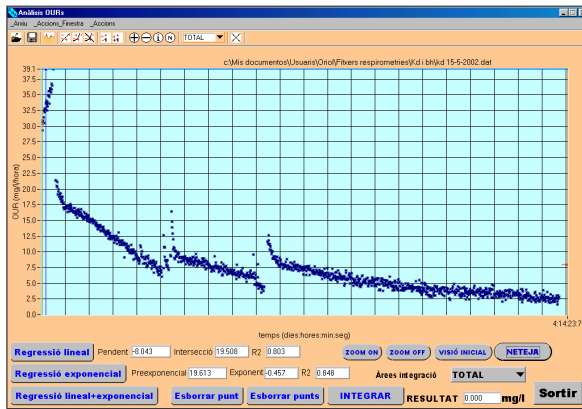
Assaig N°4: Determinació K_d 

Data	15-4-2002
Valor k_d	0.675
R^2	0.428
Valor b_H	2.23
SST	1954
Temps mesura	18.5

Assaig N°5: Determinació K_d 

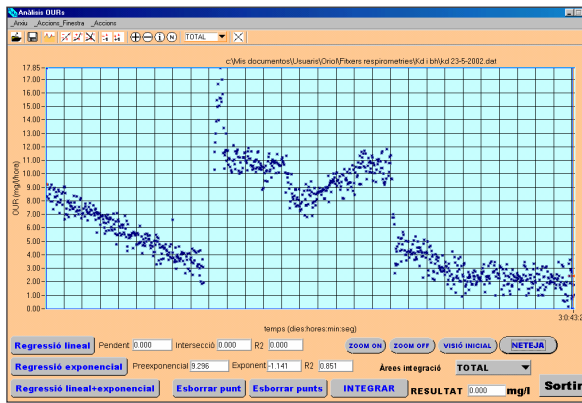
Data	14-5-2002
Valor k_d	0.870
R^2	0.580
Valor b_H	2.86
SST	2000
Temps mesura	13.5

Assaig N°6: Determinació K_d



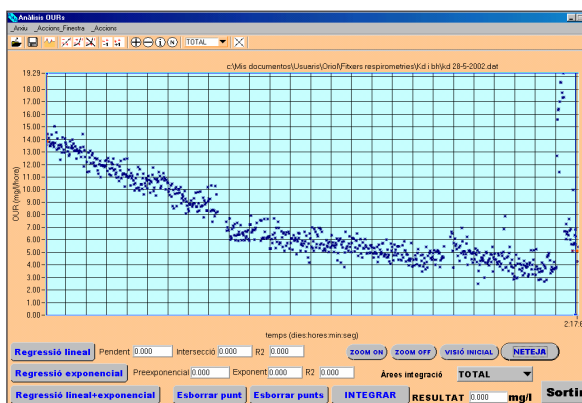
Data	15-5-2002
Valor k_d	0.463
R^2	0.851
Valor b_H	1.52
SST	2000
Temps mesura	58.4

Assaig N°7: Determinació K_d

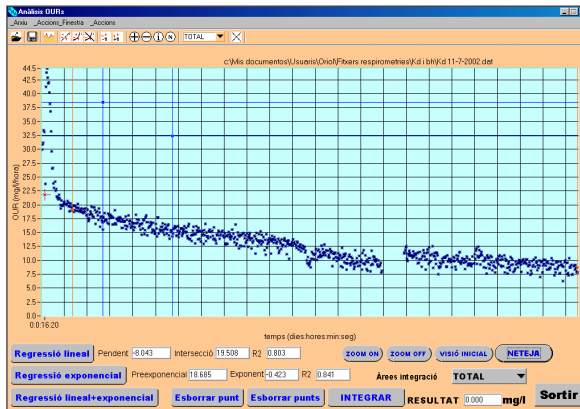


Data	23-5-2002
Valor k_d	1.140
R^2	0.833
Valor b_H	3.75
SST	1990
Temps mesura	21.75

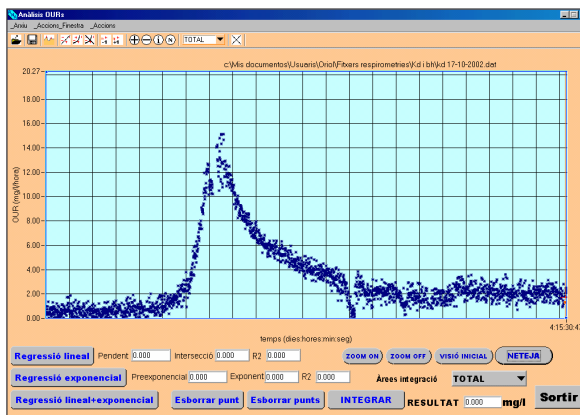
Assaig N°8: Determinació K_d



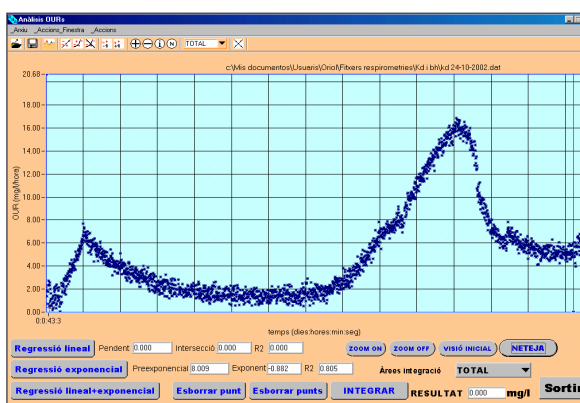
Data	28-5-2002
Valor k_d	0.648
R^2	0.925
Valor b_H	2.13
SST	1766
Temps mesura	48

Assaig N°9: Determinació K_d 

Data	11-7-2002
Valor k_d	0.588
R^2	0.858
Valor b_H	1.93
SST	2337
Temps mesura	27.5

Assaig N°10: Determinació K_d 

Data	17-10-2002
Valor k_d	0.742
R^2	0.008
Valor b_H	2.44
SST	106
Temps mesura	24

Assaig N°11: Determinació K_d 

Data	24-10-2002
Valor k_d	0.684
R^2	0.602
Valor b_H	2.25
SST	85
Temps mesura	59

D. Determinació de OUR amb el Respiròmetre Tancat

A continuació es presenta el protocol per la determinació de les velocitats de respiració instantànies

1. Definicions:

OUR Endògena OUR_{en} : Consum d'oxigen dissolt degut a la degradació de la DQO i productes que resulten de la hidròlisi de biomassa morta.

OUR Exògena OUR_{ex} : Consum d'oxigen dissolt degut a la degradació de la matèria orgànica fàcil i lentament biodegradable present en una mostra d'aigua residual.

OUR Màxima Heteròtrofs OUR_{maxH} : Consum d'oxigen dissolt degut a la degradació de matèria orgànica afegida en excés. Mesura l'activitat màxima dels microorganismes heterotròfics presents en una mostra de fangs actius.

OUR Màxima Amoni OUR_{maxNH_4} : Consum d'oxigen dissolt que resulta de la capacitat màxima de convertir l'amoni present en l'aigua en nitrit. Mesurar la capacitat màxima dels microorganismes autotròfics per transformar l'amoni a nitrit en un sistema de fangs actius. (p.e. Nitrosomonas).

OUR Màxima Nitrit OUR_{maxNO_2} : Consum d'oxigen dissolt que resulta de la capacitat màxima de degradar el nitrit. Mesura l'activitat màxima dels microorganismes autòtrofs encarregats de transformar el nitrit a nitrat en un sistema de fangs actius (p.e. Nitrobacter).

OUR Màxima Nitrogen OUR_{maxN} : Consum d'oxigen dissolt que resulta de la degradació dels compostos orgànics nitrogenats. Mesurar la capacitat màxima de degradació d'aquests compostos que té una mostra de fangs actius. Correspon a la suma de OUR Màxima Amoni (OUR_{maxNH_4}) + OUR Màxima Nitrit (OUR_{maxNO_2}).

2. Reactius

Solució d'ATU:

dissoldre 5 g d'allylthiourea en 1 litre d'aigua.

La solució d'allylthiourea s'ha de conservar al frigorífic de 3-4 com a màxim.

Solució de N-NH₄:

38.2 g NH₄Cl

o

47.1 g (NH₄)₂SO₄ dissolts en 1 litre d'aigua.

La solució conté 10 g/L N-NH₄

Solució de N-NO₂:

4.9 g NaNO₂ dissolts en 1 litre d'aigua.

La solució conté 1g/L de N-NO₂

Solució de Substrat de Matèria orgànica (segons BODE, 1985)

Peptona 16.0 g

Extracte de carn 11.0 g

Glucosa 4.6 g

Na-acetat 9.3 g

Etanol 3.3 g

NaCl 14.0 g

dissolts en 1 litre d'aigua

La solució conté aproximadament una quantitat de 65000 mg/L de DQO

3. Mostreig

Per dur a terme les mesures respiromètriques es necessiten com a mínim 1.5 litres de fangs actius. Els fangs s'ha de mostrejar de la sortida del reactor aerobi. En el cas que es desitgi fer altres anàlisis (Sòlids en suspensió totals, sòlids volàtils, etc.) s'haurà de recollir un volum de mostra superior. És molt important mantenir la temperatura original de la mostra. La variació d'aquesta pot ser +/- 2°C com a màxim.

4. Utilització de les mostres

Una vegada al laboratori cal agitar la mostra fins que estigui ben homogènia. Seguidament es separen els fangs actius en 2 recipients diferents. En cadascun d'aquests recipients el fang es torna a airejar. En el primer dels recipients s'hi afegeix solució d'ATU per obtenir una concentració de 10 mg/L d'ATU (2 ml de la solució per 1 litre de fangs actius). En el segon recipient s'hi afegeix l'amoni suficient per obtenir una concentració de 15 mg/L de N-NH₄ (1.5 ml de la solució d'amoni per cada litre de fangs actius). Al cap de 15 minuts es poden començar les mesures respiromètriques.

5. Mesures i Anàlisis

5.1. Mesura de OUR1 (= OUR_{en} + OUR_{maxNH4} + OUR_{maxNO2})

La mescla de fangs+amoni ha d'estar completament homogeneïtzada. Llavors omplim completament la cel·la respiromètrica vigilat que no quedin bombolles d'aire a l'interior, que podrien distorsionar la mesura de la respiració. Col·loquem l'elèctrode de la sonda per realitzar la lectura de l'oxigen dissolt i comencem a seguir-ne la concentració. Una vegada la concentració d'oxigen dissolt arriba a 3 mg/L s'afegeix la quantitat necessària de solució de nitrit per obtenir una concentració de 5 mg/L de N-NO₂ (Si el volum de la cel·la respiromètrica és de 300 ml, cal addicionar 1.5 mg/L de N-NO₂). L'addició de la solució d'amoni es fa amb una xeringa del forat especialment dissenyat per aquesta tasca que hi ha en part superior de la tapa de la cel·la respiromètrica.

Per tenir una quantitat suficientment representativa de dades enregistrades es considera que l'experiment ha de durar com a mínim 5 minuts. Es donarà per finalitzat l'assaig en el moment en que la concentració d'oxigen dissolt sigui inferior a 1.5 mg/L o quan hagin transcorregut 15 minuts des del principi de la mesura.

Les unitats de les velocitats de consum d'oxigen (abans i després de l'addició de N-NO₂) són mg O₂ consumits per unitat de temps ($\Delta O_2/\Delta t$).

Després de l'addició de NO₂, hi ha 3 possibles respostes del consum d'oxigen:

- Si la velocitat de consum d'oxigen augmenta, significa que les bactèries que oxiden el nitrit es troben limitades del seu substrat. És la resposta que es dona normalment.
- Si la velocitat de consum d'oxigen no experimenta cap canvi significa que els microorganismes responsables de la degradació del NH_4 produeixen més nitrit del que podien arribar a consumir.
- Si la velocitat de consum d'oxigen disminueix significa que la concentració extra de nitrit ha provocat una inhibició dels bacteris.

D'aquestes 3 possibles respostes ha de quedar molt clarament indicat quina és la que s'ha produït.

Definim com OUR1 la més alta d'aquestes 2 velocitats de consum d'oxigen dissolt.

En aquest punt, s'afegeix allylthiourea a la solució de fangs actius. La concentració d'ATU ha de ser 10 mg/L aproximadament (addició de 2 ml de solució de 1 g/L en un litre de fangs). Els fangs han d'estar suficientment airejats.

5.2. Mesura de OUR_{en} , OUR_{ex} i OUR_{maxH}

En aquest moment se substitueix la solució de fangs de la cel·la respiromètrica. Després de buidar-la es torna a omplir amb la mescla de fangs + ATU. Com abans, la cel·la ha de quedar tancada sense que quedin bombolles d'aire a l'interior. Llavors es comença el seguiment de la concentració de l'oxigen dissolt. Una vegada aquest consum s'estabilitza ha d'enregistrar-se almenys durant 5 minuts. Aquesta velocitat de consum d'oxigen correspon a la OUR endògena OUR_{en} .

A continuació introduïm en el cel·la respiromètrica una mostra d'aigua residual que tingui la mateixa composició que l'aigua de la planta depuradora que volem estudiar.

Aquesta addició es fa mitjançant una xeringa pel forat especialment dissenyat per aquesta tasca que hi ha en part superior de la tapa de la cel·la. Seguint la resposta de la concentració d'oxigen dissolt s'han d'anar repetint les addicions de manera regular, a intervals de 30 segons fins que obtinguem una velocitat de consum d'oxigen completament estable. Cal anotar les quantitats afegides i el moment en que s'han realitzat.

El consum d'oxigen per unitat de temps correspon a la OUR Exògena OUR_{ex} .

Per mesurar la OUR Màxima Heteròtrofs OUR_{maxH} cal que la concentració d'oxigen dissolt sigui superior a 4 mg/L. Si en la mostra utilitzada per calcular OUR_{ex} es donen aquestes condicions, s'afegeix 1 ml de la solució de substrat i la mesura coincideix amb la OUR Màxima Heteròtrofs OUR_{maxH} . Si la concentració d'oxigen no fos suficientment alta es procediria a reemplaçar la solució de fangs per una altra airejada amb ATU, i posteriorment se li afegiria 1 ml de la solució de substrat.

5.3. Mesura de OUR_2 ($=OUR_{en} + OUR_{maxNO_2}$).

Per determinar OUR_2 utilitzarem fangs amb amoni i amb ATU del primer recipient. S'han d'esperar 10 minuts fins que l'ATU faci efecte completament. Llavors s'omple la cel·la respiromètrica i es comença a mesurar la disminució de la concentració d'oxigen. Una vegada el consum d'oxigen sigui constant afegirem una dosi de solució de nitrit. (En un volum de 300 ml necessitem 1.5 ml de solució 1g/L N- NO_2). La durada de l'anàlisi ha de ser de 5 minuts com a mínim. L'assaig es pot donar per finalitzat quan hagin passat 15 minuts o quan la concentració d'oxigen sigui inferior a 2 mg/L OD. Les 2 velocitats de respiració (abans i després de l'addició) es calculen com mg O_2 consumits per unitat de temps ($\Delta O_2/\Delta t$). Les diferències entre les 2 velocitats de respiració dels 2 sectors es calculen tal com s'explica en l'apartat 5.1.

OUR_2 correspon a la més alta d'aquestes dues taxes de respiració.

6. Càlculs de les velocitats de respiració

Per trobar OUR Màxima Amoni ($OUR_{\max\text{NH}_4}$) cal aplicar:

$$OUR_{\max\text{NH}_4} = OUR1 - OUR2$$

Per trobar OUR Màxima Nitrit ($OUR_{\max\text{NO}_2}$) cal aplicar:

$$OUR_{\max\text{NO}_2} = OUR2 - OUR_{\text{en}}$$

Per trobar OUR Màxima Nitrogen $OUR_{\max\text{N}}$ cal aplicar:

$$OUR_{\max\text{N}} = OUR1 - OUR_{\text{en}}$$

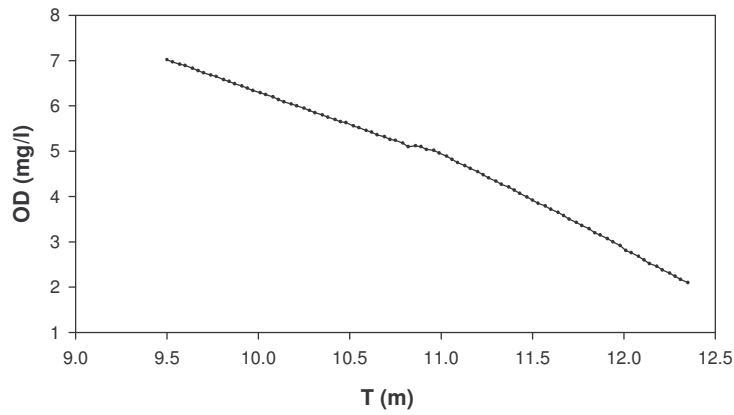
o

$$OUR_{\max\text{N}} = OUR_{\max\text{NH}_4} + OUR_{\max\text{NO}_2}$$

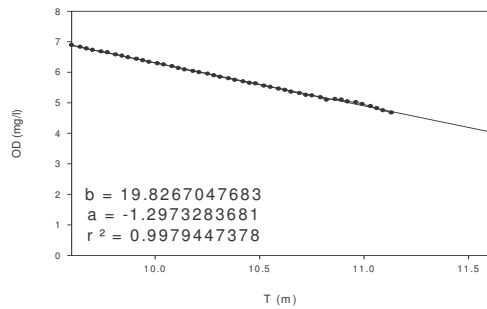
E. Resultats obtinguts amb el RT

Els resultats obtinguts en l'aplicació de la metodologia per la determinació de K_d i b_H amb el RT es mostren a continuació:

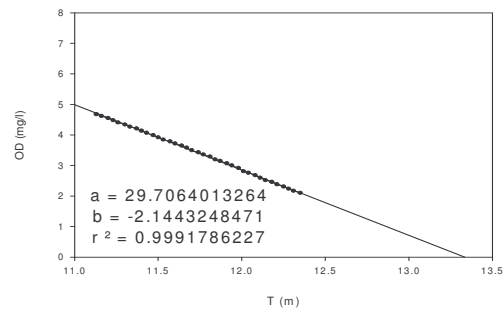
Respirometria amb ATU
22/7/2002, 16:15



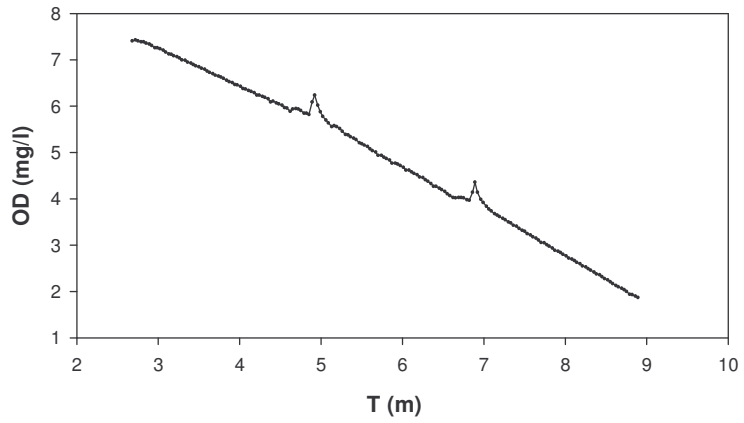
OUR endògena



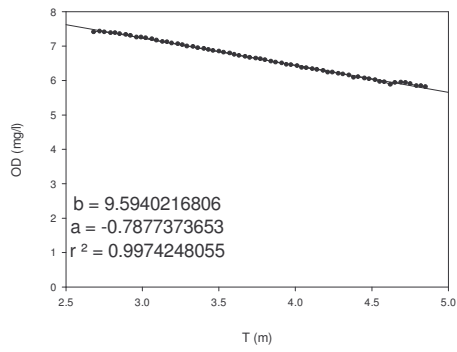
OUR màxima



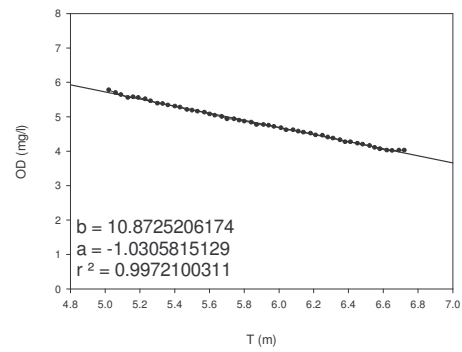
Respirometria amb ATU
23/7/2002, 17:20



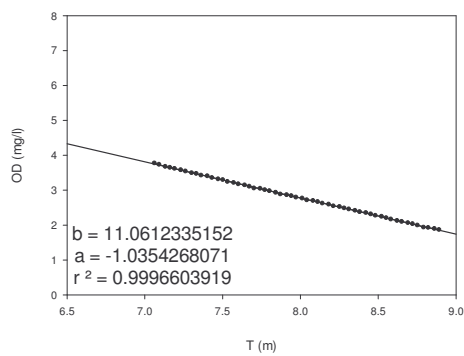
OUR endògena



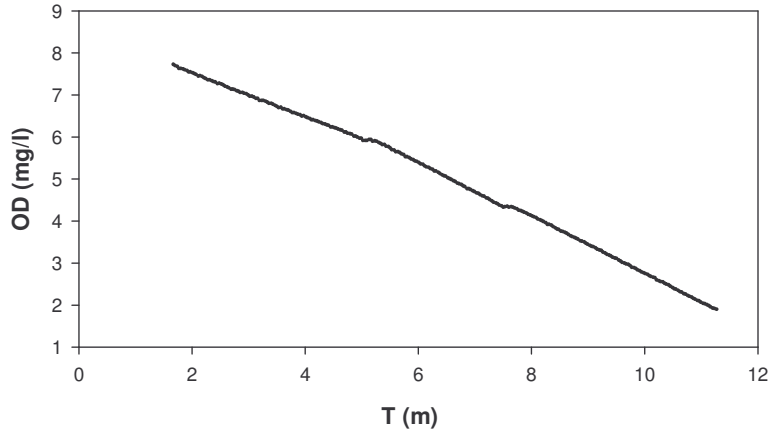
OUR màxima



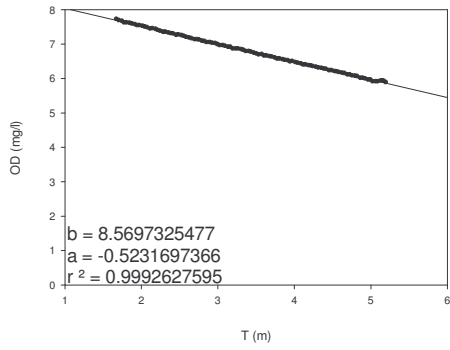
OUR màxima 2a addició



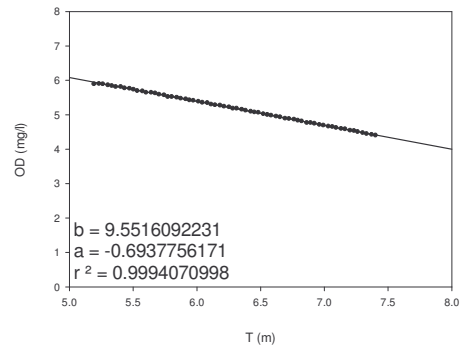
Respirometria amb ATU
24/7/2002, 11:45



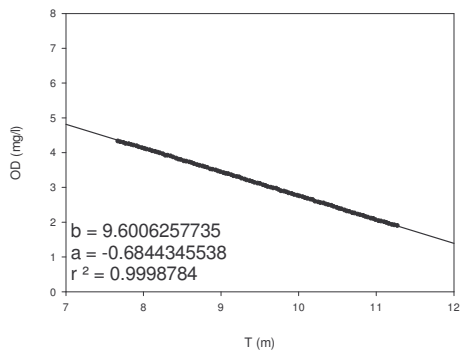
OUR endògena



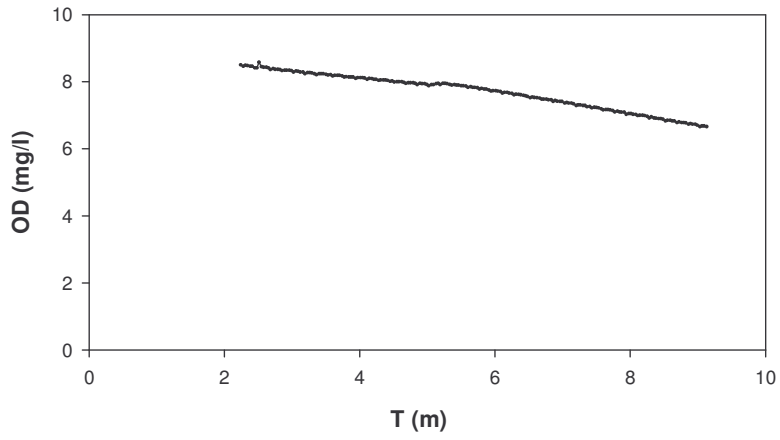
OUR màxima



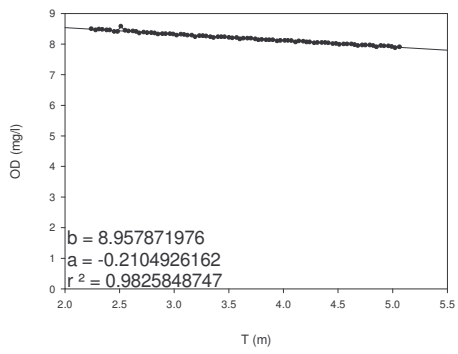
OUR addició metanol



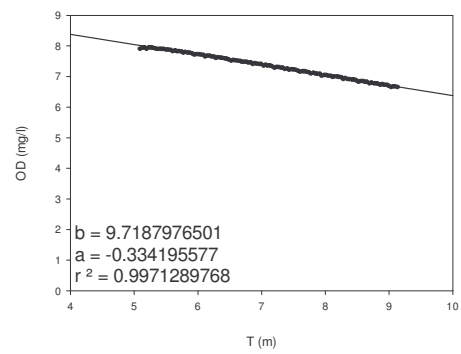
Respirometria amb ATU
26/7/2002, 11:45



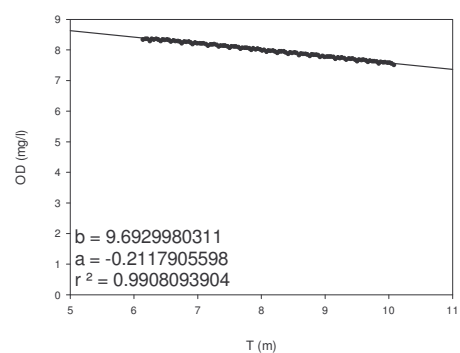
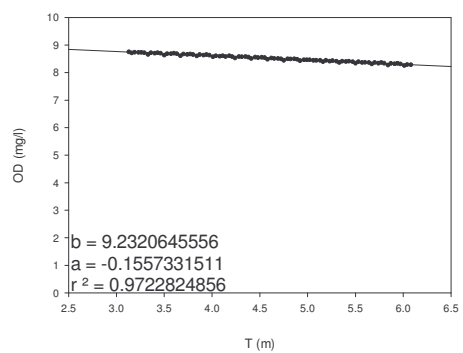
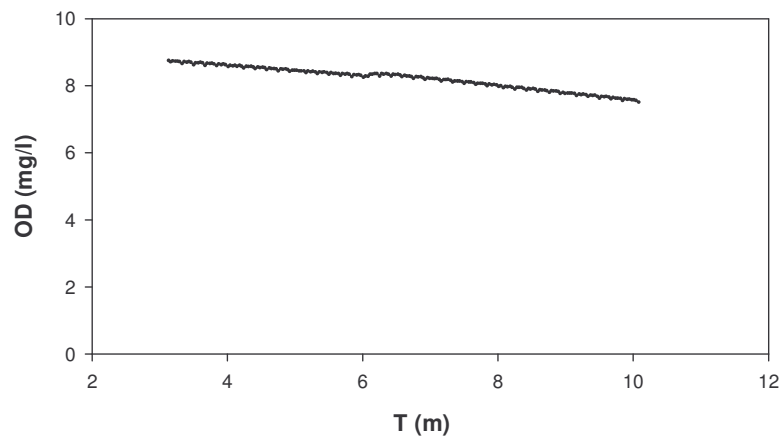
OUR endògena



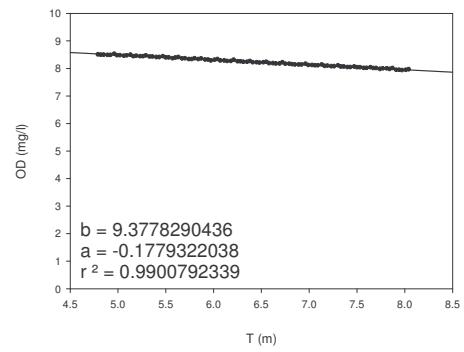
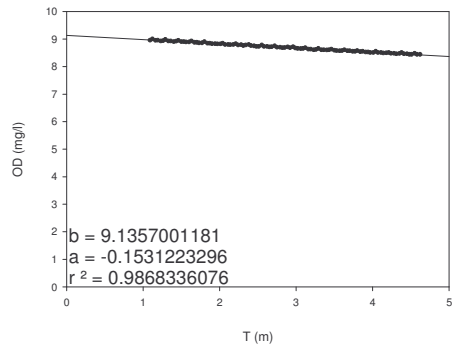
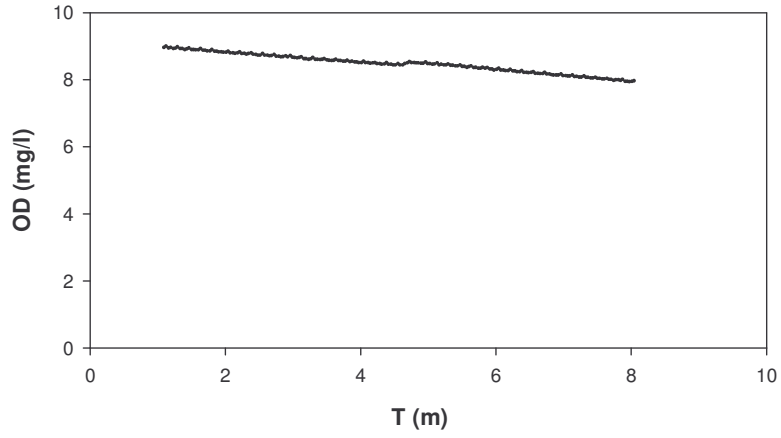
OUR màxima



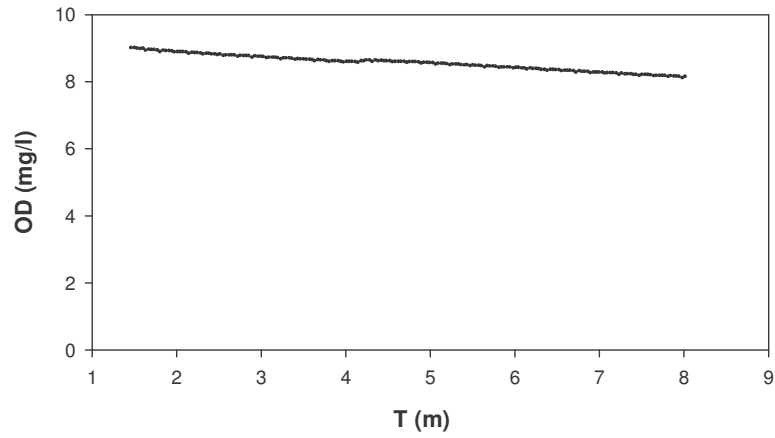
Respirometria amb ATU
30/7/2002, 11:45



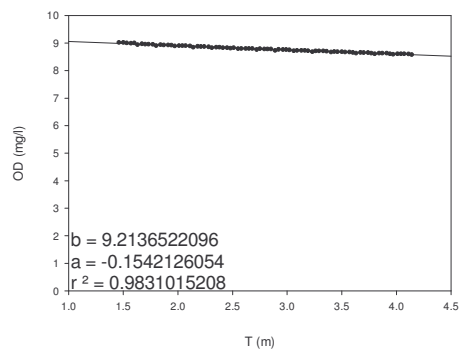
Respirometria amb ATU
31/7/2002, 10:30



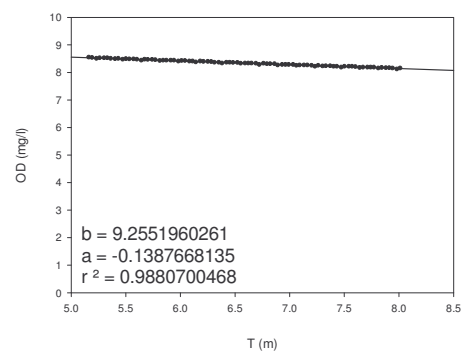
Respirometria amb ATU
1/8/2002, 11:30



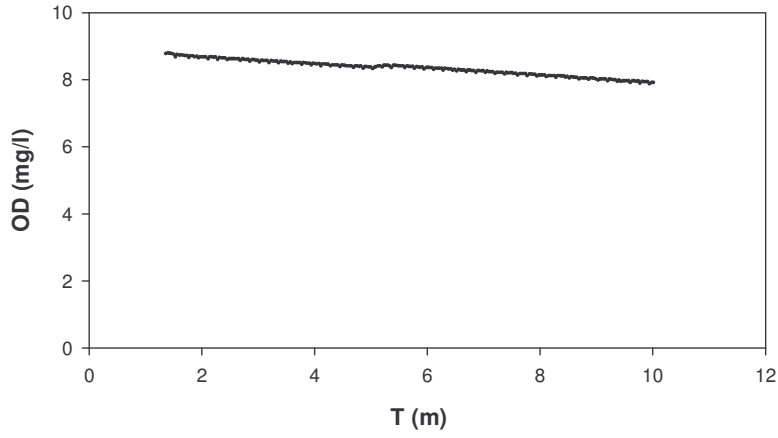
OUR endògena



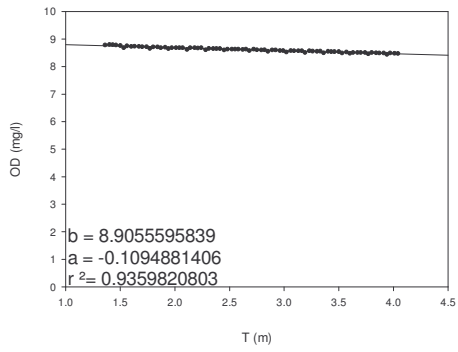
OUR màxima



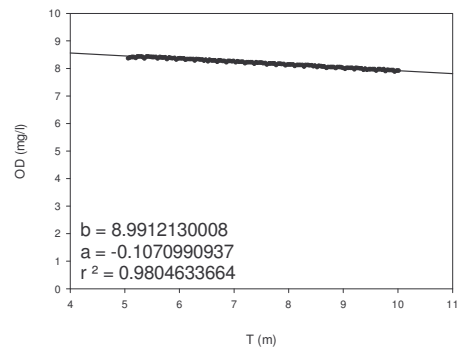
Respirometria amb ATU
2/8/2002, 11:30



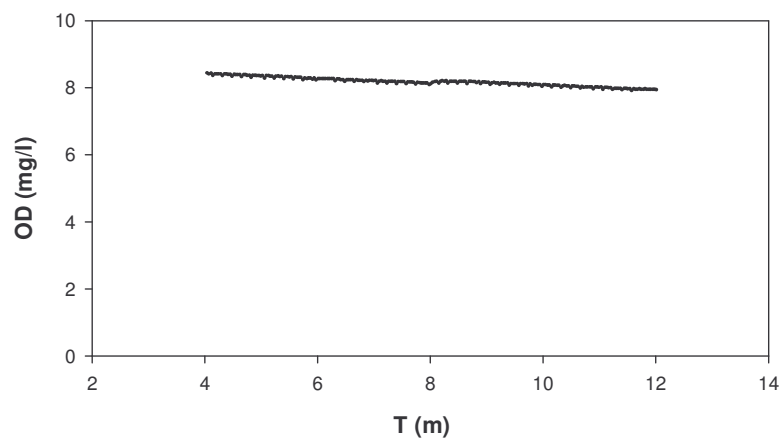
OUR endògena



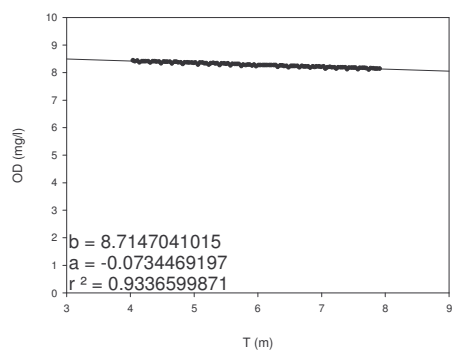
OUR màxima



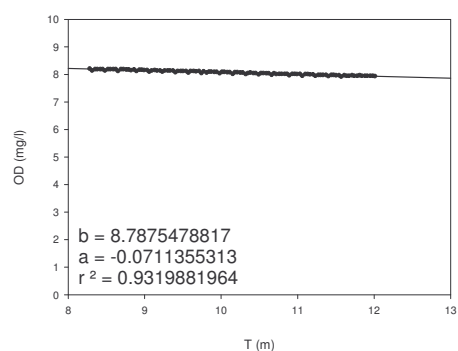
Respirometria amb ATU
5/8/2002, 11:30



OUR endògena



OUR màxima



Annex 2. Protocol experimental per la determinació de $\mu_{\max H}$

El procediment experimental detallat que s'utilitza en la determinació de $\mu_{\max H}$ es presenta a continuació.

Reactius:

- 4 litres de fang actiu
- Substrat fàcilment biodegradable (Acetat sòdic, Etanol)
- Inhibidor de la Nitrificació

A. Pretractament:

Per tal d'assolir més ràpidament l'estat endogen apliquem un pretractament als fangs. El que aconseguim amb aquest senzill tractament és eliminar una gran part del substrat soluble present de manera natural en els fangs i escurcem el temps que trigaríem a assolir les condicions endògenes. Aquest procés consisteix en:

- Deixar decantar els fangs
- Treure el sobrenadant
- Substituir el sobrenadant amb aigua de la xarxa, enrasant fins a 4 litres.
- Repetir els punts anteriors 2 vegades més.

B. Procediment experimental:

1. Dipositar els 4 l de fangs que volem caracteritzar en el tanc d'aeració.
2. Enrasar amb aigua fins a un volum de 8 litres.
3. Tancar el tanc d'aeració, posar en marxa l'agitador mecànic i les bombes d'aeració.
4. Esperar 5 minuts per obtenir una mescla complerta i homogènia.
5. Agafar mostres de fang per analitzar la concentració de Sòlids Volàtils en Suspensió i Sòlids Totals en suspensió.
6. Col·locar la sonda d'oxigen en la cel·la de mesura, tancar-la hermèticament i engegar l'agitador magnètic.
7. Comprovar que totes les connexions dels tubs estan ben fixades per tal de que no hi hagi pèrdues de líquid.

Fins a aquest punt hem preparat la part experimental de l'assaig. El que cal fer a continuació és posar a punt la part informàtica

8. Comprovar que l'ordinador i el controlador de pH estan engegats i reben dades de manera correcta.
9. Obrir l'aplicació "Respiròmetre" de menú de programes de l'ordinador
10. Un cop a la pantalla principal, clicar 2 cops a la finestra de "Bomba/Mesura".
11. Un cop s'obri la finestra podem escollir els temps del cicle de treball. En el nostre cas seran:
 - Temps de bombeig: 60 segons
 - Punts descartats en la regressió: 30 punts
 - Temps de mesura: 130 segons
12. Tancar la finestra de "Bomba/Mesura".
13. Clicar en el botó "Inici" de la pantalla principal del programa per començar l'assaig.
14. Escollir el nom i la ubicació del fitxer on s'enregistraran les dades. Un cop ho hem fet el respiròmetre comença a treballar. La bomba de recirculació es posa en marxa, el fang entra a la cel·la de mesura i es comencen a enregistrar les dades de oxigen dissolt i OURs.
15. Comprovar que l'aplicació llegeix les dades i actua de manera correcta respecte als temps de mesura i bombeig que li hem especificat.
16. Deixem passar el temps necessari fins que es consideri que els fangs es troben en estat endogen. Normalment es deixa que passi un dia sencer des del començament de l'assaig. Es considera que un valor de 5 mg/L h és una OUR endògena acceptable.
17. Un cop en estat endogen afegim en el tanc d'aeració la quantitat necessària de Substrat per tal d'obtenir la concentració desitjada.

18. Prendre una mostra de fang per comprovar la concentració de matèria orgànica que en resulta.
19. Comprovar com el valor de la OUR augmenta progressivament degut a que la biomassa té substrat per consumir i créixer.
20. Deixar l'experiment en funcionament fins que la velocitat de consum d'oxigen dissolt torni a disminuir fins a estat endogen. Quan això succeeix representa que ja s'ha consumit tot el substrat.
21. Prendre mostra d'aigua per comprovar la concentració de matèria orgànica .
22. Parar l'assaig un cop ens hem assegurat de que estem altra vegada en condicions endògenes. Per fer-ho utilitzem el botó "Sortir" de la pantalla principal.
23. Prendre mostra de fang per calcular els de Sòlids Volàtils en Suspensió i Sòlids Totals en suspensió, si es creu necessari.
24. Parar les bombes d'oxigen, els agitador i l'oxímetre.
25. Buidar el dispositiu de fangs i netejar el sistema

En aquest punt es dona per finalitzada la realització de l'assaig respiromètric i es procedeix a l'anàlisi del respirograma obtingut.

C. Resultats

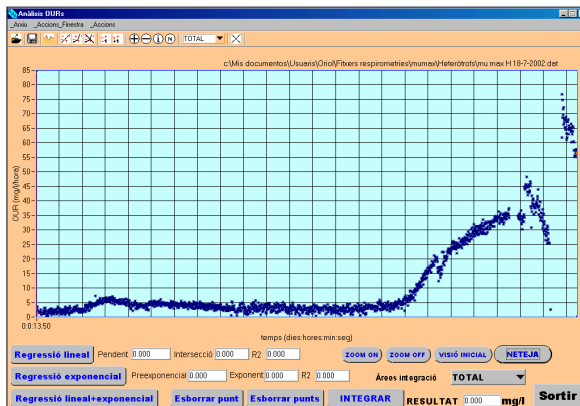
Els resultats obtinguts en l'aplicació de la metodologia per la determinació de $\mu_{\max H}$ es mostren a continuació.

Assaig N°1 Determinació de $\mu_{\max H}$

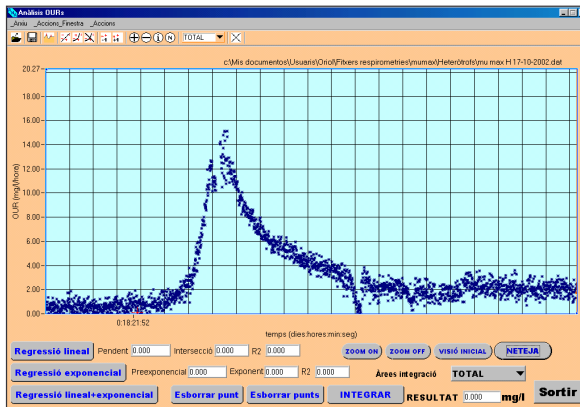


Data	29-4-2002
Valor $\mu_{\max H}$	4.72
R^2	0.926
SSV	1571
DQO aportada	3253
DQO/SSV	0.207

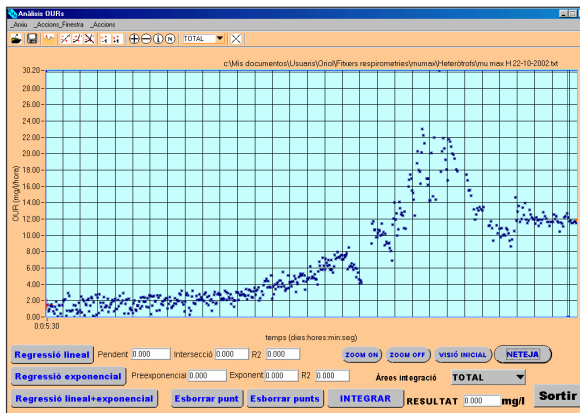
Assaig N°2 Determinació de $\mu_{\max H}$



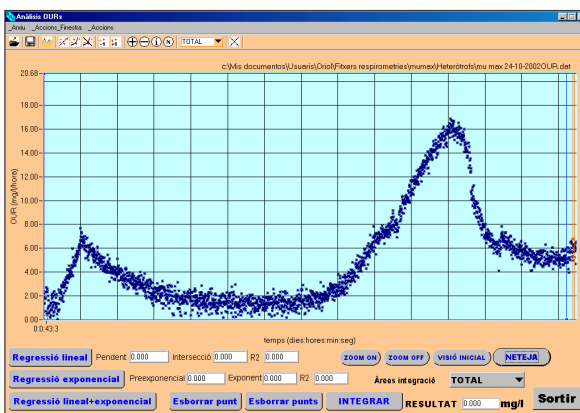
Data	18-7-2002
Valor $\mu_{\max H}$	4.42
R^2	0.910
SSV	362
DQO aportada	100
DQO/SSV	0.028

Assaig N°3 Determinació de $\mu_{\max H}$ 

Data	17-10-2002
Valor $\mu_{\max H}$	5.53
R^2	0.821
SSV	85
DQO aportada	51
DQO/SSV	0.060
pH	7.90
Temperatura	24.8

Assaig N°4 Determinació de $\mu_{\max H}$ 

Data	22-10-2002
Valor $\mu_{\max H}$	4.02
R^2	0.868
SSV	153
DQO aportada	203
DQO/SSV	0.133
pH	8.50
Temperatura	23.9

Assaig N°5 Determinació de $\mu_{\max H}$ 

Data	24-10-2002
Valor $\mu_{\max H}$	6.18
R^2	0.841
SSV	68
DQO aportada	170
DQO/SSV	0.250
pH	8.28
Temperatura	24.2

Annex 3. Protocol experimental per la determinació de Y_H

El procediment experimental detallat que s'utilitza en la determinació de Y_H es presenta a continuació.

Reactius:

- 10 litres de fangs actius
- Substrat fàcilment biodegradable
- Inhibidor de la Nitrificació. Allythiourea ATU

A. Pretractament:

Per tal d'assolir més ràpidament l'estat endogen apliquem un pretractament als fangs. El que aconseguim amb aquest senzill tractament és eliminar una gran part del substrat soluble present de manera natural en els fangs i escurcem el temps que trigariem a assolir les condicions endògenes.

Aquest procés consisteix en:

- Deixar decantar els fangs
- Treure el sobrenadant
- Substituir el sobrenadant amb aigua normal, enrasant fins a 10 litres.
- Repetir els punts anteriors 2 vegades més.

B. Procediment:

21. Dipositar els 10 litres de fang pretractats en el tanc d'aeració.
22. Afegir ATU per tal d'inhibir l'efecte dels microorganismes nitrificants en la respiració total. D'aquesta manera les OURs resultants només es produeixen degut als microorganismes heteròtrofs. La concentració d'ATU necessària és de 2 mg/L com a mínim. En un assaig de 10 litres afegim 5 ml de la solució base d'ATU.
23. Tancar el tanc d'aeració, posar en marxa l'agitador mecànic i les bombes d'aeració.

24. Esperar 5 minuts per tenir una mescla completa i una quantitat suficient d'oxigen dissolt en els fangs.
25. Agafar mostres de fang per analitzar la concentració de Sòlids Volàtils en Suspensió i Sòlids Totals en suspensió (Veure materials i mètodes).
26. Col·locar la sonda d'oxigen en la cel·la de mesura, tancar-la hermèticament i engegar l'agitador magnètic.
27. Comprovar que totes les connexions dels tubs estan ben fixades per tal de que no hi hagi pèrdues de líquid.

Fins a aquest punt hem preparat la part experimental de l'assaig. El que cal fer a continuació és posar a punt la part informàtica.

28. Comprovar que l'ordinador i el controlador de pH estan engegats i reben dades de manera correcta.
29. Obrir l'aplicació "Respiròmetre" de menú de programes de l'ordinador.
30. Un cop a la pantalla principal, clicar 2 cops a la finestra de "Bomba/Mesura".
31. Un cop s'obri la finestra podrem escollir els temps del cicle de treball. En el nostre cas seran:
 - Temps de bombeig: 60 segons
 - Punts descartats en la regressió: 30 punts
 - Temps de mesura: 130 segons
32. Tancar la finestra de "Bomba/Mesura".
33. Clicar en el botó "Inici" de la pantalla principal del programa per començar l'assaig.
34. Escollir el nom i la ubicació del fitxer on s'enregistraran les dades. Un cop ho hem fet el respiròmetre comença a treballar. La bomba de recirculació es posa en marxa, el fang entra a la cel·la de mesura i es comencen a enregistrar les dades de oxigen dissolt i OURs.
35. Comprovar que l'aplicació llegeix les dades i actua de manera correcta respecte als temps de mesura i bombeig que li hem especificat.

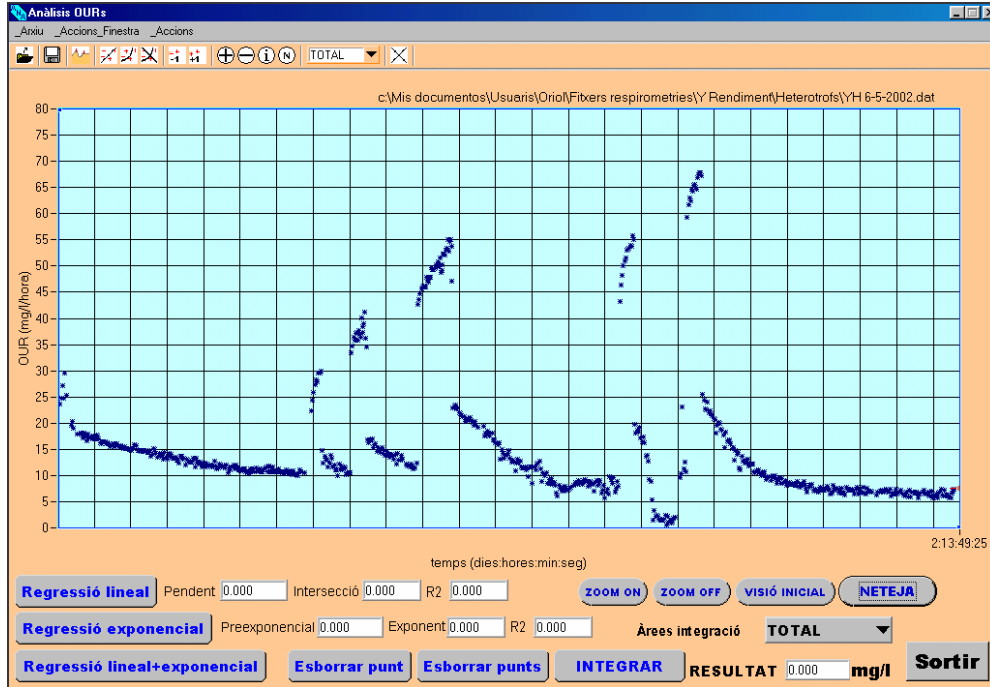
36. Deixem passar el temps necessari fins que es consideri que els fangs es troben en estat endogen. Es considera que un valor de 5 mg/L h és una OUR endògena acceptable.
37. Un cop en estat endogen afegim en el tanc d'aeració la quantitat coneguda de substrat.
38. Comprovar com els valors de OUR augmenten progressivament degut al consum de la matèria orgànica per part dels microorganismes heteròtrofs.
39. Deixar l'experiment funcionant fins que la velocitat de consum d'oxigen torni a disminuir fins a estat endogen. Quan això succeeix significa que s'ha consumit completament el substrat.
Afegir una quantitat coneguda de substrat superior a la utilitzada anteriorment i repetir els passos 18 i 19.
40. Repetir el punt 20. tantes vegades com sigui necessari.
41. Un cop considerem que tenim suficients punts parem l'experiment. Per fer-ho utilitzar el botó "Sortir" de la pantalla principal de programa "Respirometries".
42. Agafar mostres de fang per analitzar la concentració de Sòlids Volàtils en Suspensió i Sòlids Totals en suspensió (Veure materials i mètodes).
43. Parar les bombes d'oxigen, els agitadors i l'oxímetre.
44. Buidar el dispositiu de fangs i netejar el sistema

En aquest punt es dona per finalitzada la realització de l'assaig respiromètric i es procedeix a l'anàlisi del respirograma obtingut.

C. Resultats

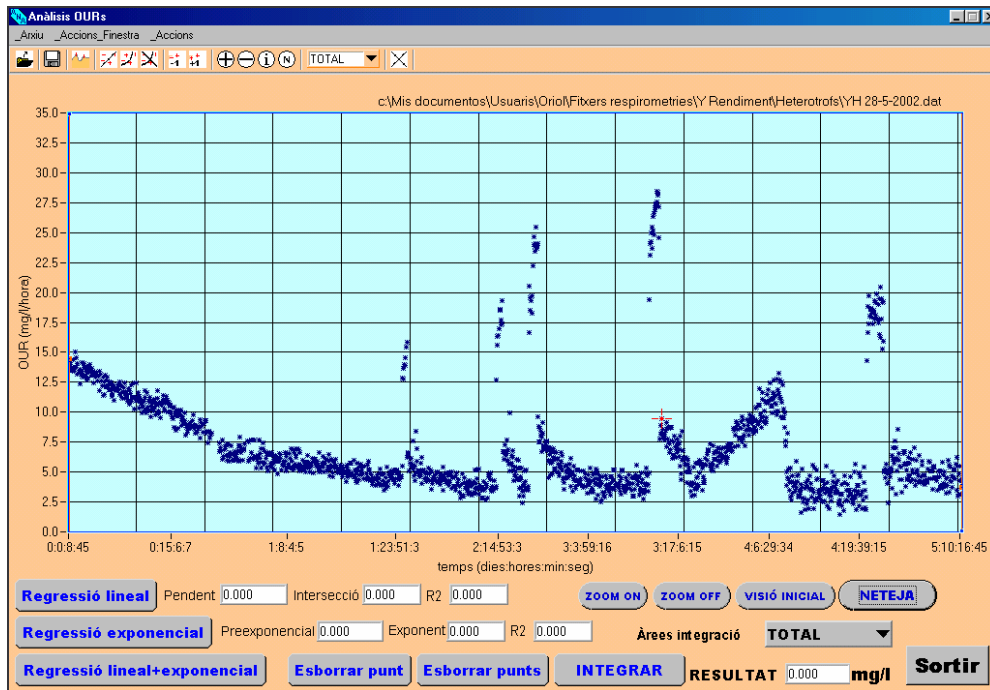
Els resultats obtinguts en l'aplicació de la metodologia per la determinació de Y_H es mostren a continuació.

Determinació de Y_H Assaig N°1 5-5-2002



N° Addició	Concentració de Substrat (mg DQO/L)	Acetat Sòdic (mg)	Oxigen Consumit (mg/L)
1	50	1.06	13.75
2	100	2.12	28.95
3	150	3.18	47.5
4	200	4.24	58.38
5	300	6.27	91.3

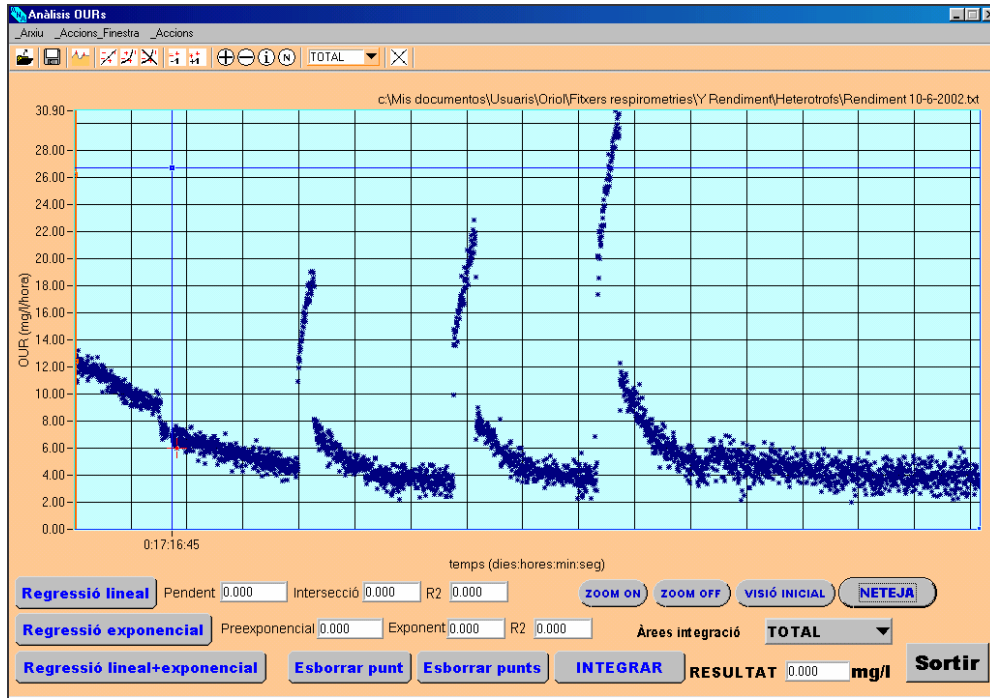
N° Assaig	pendent de la regressió	R ²	Valor Y_H	N° punts	Rang de concentracions de substrat utilitzat (mg DQO/L)
1	0.3011	0.9974	0.699	5	50-300

Determinació de Y_H Assaig N°2 28-5-2002

N° Addició	Concentració de Substrat (mg DQO/L)	Acetat Sòdic (mg)	Oxigen Consumit (mg/L)
1	25	0.53	8.243
2	50	1.06	12.287
3	75	1.59	21.453
4	100	2.12	28.95
5	150	3.18	47.5

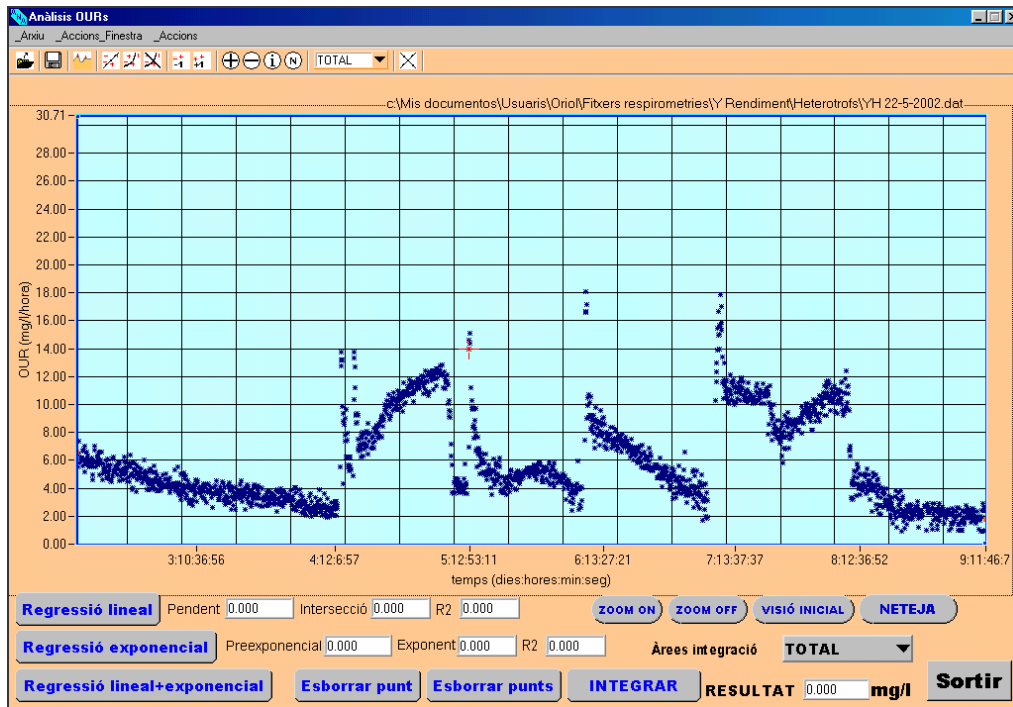
N° Assaig	pendent de la regressió	R^2	Valor Y_H	N° punts	Rang de concentracions de substrat utilitzat (mg DQO/L)
2	0.287	0.9904	0.713	5	25-150

Determinació de Y_H 10-6-2002



Nº Addició	Concentració de Substrat (mg DQO/L)	Acetat Sòdic (mg)	Oxigen Consumit (mg/L)
1	100	2.12	34.368
2	200	4.24	58.122
3	300	6.27	91.913

Nº Assaig	pendent de la regressió	R ²	Valor Y_H	Nº punts	Rang de concentracions de substrat utilitzat (mg DQO/L)
3	0.2877	0.9952	0.712	3	100-300

Determinació de Y_H 22-6-2002

Nº Addició	Volum Aigua Residual / Volum experiment (l.)	DQO aportada (mg DQO)	DQO degradada (mg DQO/L)*	Oxigen consumit (mg/L)
1	2/10	872	87.2	4.369
2	4/10	1744	174.4	10.487
3	6/10	2616	261.6	9.447
4	8/10	3488	348.8	17.869

Nº Assaig	Pendent de la regressió	R^2	Valor Y_H	Nº punts	Rang de concentracions de substrat utilitzat (mg DQO/L)
4	0.0479	0.9156	0.952	4	87.2 – 348.8

Annex 4. Protocol experimental per la determinació de $\mu_{\max A}$

El procediment experimental detallat que s'utilitza en la determinació de $\mu_{\max A}$ es presenta a continuació.

Reactius:

- Un volum de petit de fang. 0,5 litres és suficient
- NH_4Cl
- bicarbonat sòdic

A. Procediment:

26. Dipositar els 500 ml de fangs que volem caracteritzar en el tanc d'aeració.
27. Enrasar amb aigua fins a un volum de 8 litres.
28. Afegir 2,4 g de bicarbonat. Obtindrem una concentració de 0,3 g/L de bicarbonat que segons (Degremont, 1998) és la quantitat necessària per mantenir el pH constant en fangs nitrificants
29. Tancar el tanc d'aeració, posar en marxa l'agitador mecànic i les bombes d'aeració.
30. Esperar 5 minuts per obtenir una mescla completa i homogènia.
31. Agafar mostres de fang per analitzar la concentració de Sòlids Volàtils en Suspensió i Sòlids Totals en suspensió (Veure materials i mètodes).
32. Col·locar la sonda d'oxigen en la cel·la de mesura, tancar-la hermèticament i engegar l'agitador magnètic.
33. Comprovar que totes les connexions dels tubs estan ben fixades per tal de que no hi hagi pèrdues de líquid.

Fins a aquest punt hem preparat la part experimental de l'assaig. El que cal fer a continuació és posar a punt la part informàtica

34. Comprovar que l'ordinador i el controlador de pH estan engegats i reben dades de manera correcta.
35. Obrir l'aplicació "Respiròmetre" de menú de programes de l'ordinador
36. Un cop a la pantalla principal, clicar 2 cops a la finestra de "Bomba/Mesura".
37. Un cop s'obri la finestra podrem escollir els temps del cicle de treball. En el nostre cas seran:
 - Temps de bombeig: 90 segons
 - Punts descartats en la regressió: 30 punts
 - Temps de mesura: 200 segons
38. Tancar la finestra de "Bomba/Mesura".
39. Clicar en el botó "Inici" de la pantalla principal del programa per començar l'assaig.
40. Escollir el nom i la ubicació del fitxer on s'enregistraran les dades. Un cop ho hem fet el respiròmetre comença a treballar. La bomba de recirculació es posa en marxa, el fang entra a la cel·la de mesura i es comencen a enregistrar les dades de oxigen dissolt i OURs.
41. Comprovar que l'aplicació llegeix les dades i actua de manera correcta respecte als temps de mesura i bombeig que li hem especificat.
42. Deixem passar el temps necessari fins que es consideri que els fangs es troben en estat endogen. Normalment es deixa que passi un dia sencer des del començament de l'assaig. Es considera que un valor de 5 mg/L h és una OUR endògena acceptable.
43. Un cop en estat endogen afegim en el tanc d'aeració la quantitat necessària de NH_4Cl per tal de tenir una concentració de 50 mg N- NH_4/L . En el nostre cas correspon a 1,188 g NH_4Cl en els 8 litres de fang.
44. Prendre una mostra de fang per comprovar la concentració d'amoni que en resulta.
45. Comprovar com el valor de la OUR augmenta progressivament degut a que les nitrificants tenen substrat per consumir.

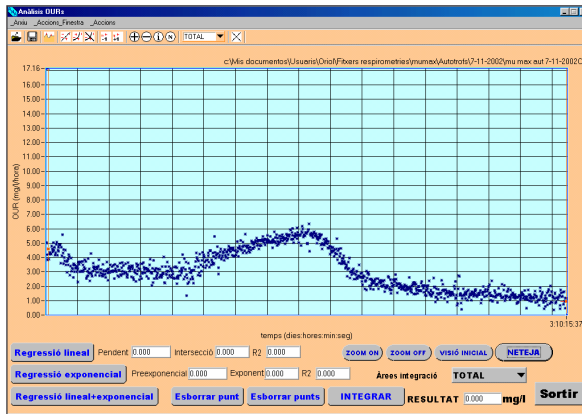
46. Deixar l'experiment en funcionament fins que la velocitat de consum d'oxigen dissolt torni a disminuir fins a estat endogen. Quan això succeeix representa que ja s'ha consumit tot l'amoni.
47. Prendre mostra d'aigua per comprovar si la concentració d'amoni és realment 0.
48. Parar l'assaig un cop ens hem assegurat de que estem altra vegada en condicions endògenes. Per fer-ho utilitzem el botó "Sortir" de la pantalla principal.
49. Prendre mostra de fang per calcular els de Sòlids Volàtils en Suspensió i Sòlids Totals en suspensió (Veure materials i mètodes), si es creu necessari.
50. Parar les bombes d'oxigen, els agitador i l'oxímetre.
51. Buidar el dispositiu de fangs i netejar el sistema

En aquest punt es dona per finalitzada la realització de l'assaig respiromètric i es procedeix a l'anàlisi del respirograma obtingut.

B. Resultats

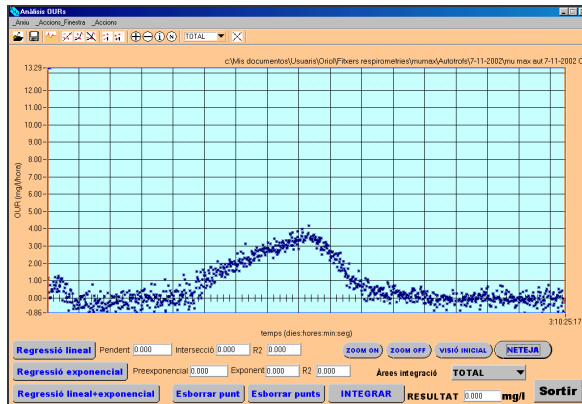
Els resultats obtinguts en l'aplicació de la metodologia per la determinació de K_d i b_H es mostren a continuació.

Determinació de μ_{maxA} Assaig N°1: OUR total

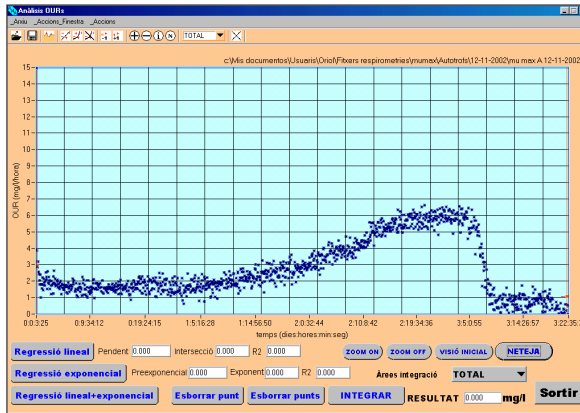


Data	7-11-2002
Valor μ_{maxA}	1.98
R^2	0.743
Conc. $N-NH_4^+$	38.8
SSV	333
Temperatura	24
pH	7.28

Determinació de μ_{maxA} Assaig N°1: OUR nitrificació

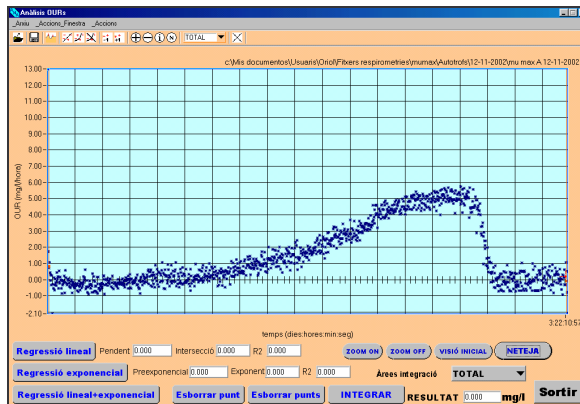


Determinació de $\mu_{\max A}$ Assaig N^o2: OUR total

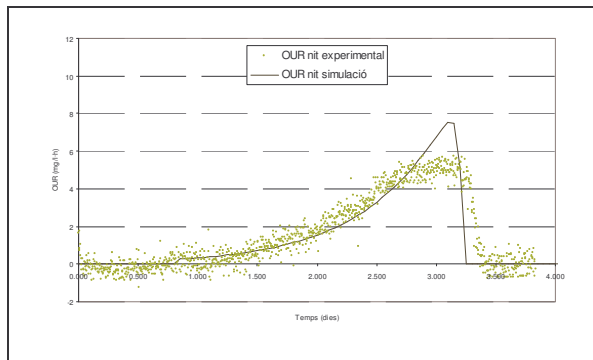


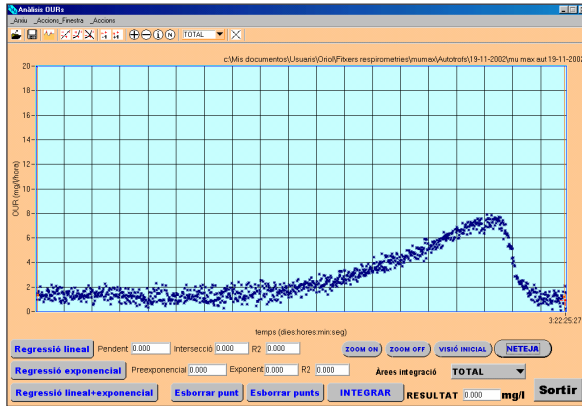
Data	12-11-2002
Valor $\mu_{\max A}$	1.56
R^2	0.808
Conc. $N-NH_4^+$	38.8
SSV	223
Temperatura	23.6
pH	8.24

Determinació de $\mu_{\max A}$ Assaig N^o2: OUR nitrificació

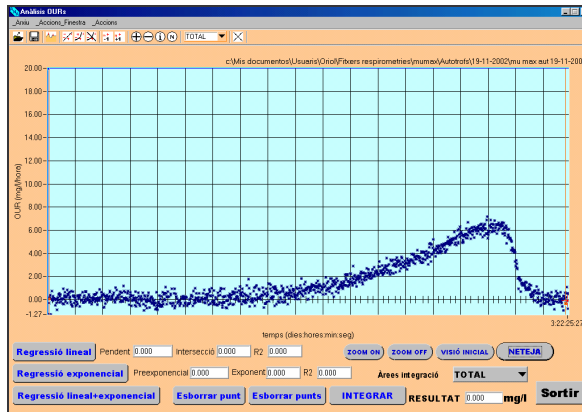


Correlació OUR experimental i OUR simulació

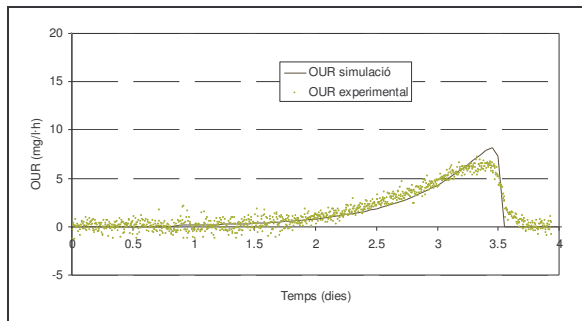


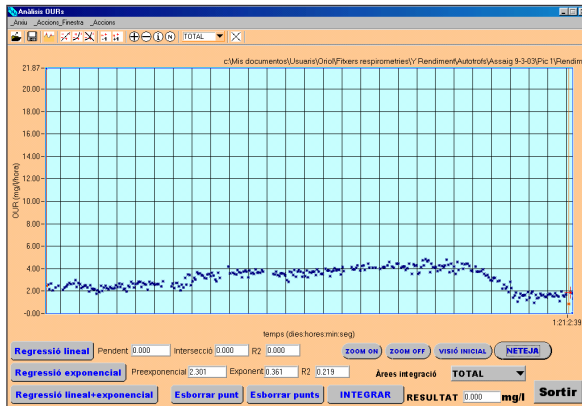
Determinació de μ_{maxA} Assaig N°3: OUR total

Data	19-11-2002
Valor μ_{maxA}	1.70
R^2	0.772
Conc. $N-NH_4^+$	38.8
SSV	180
Temperatura	23.9
pH	8.44

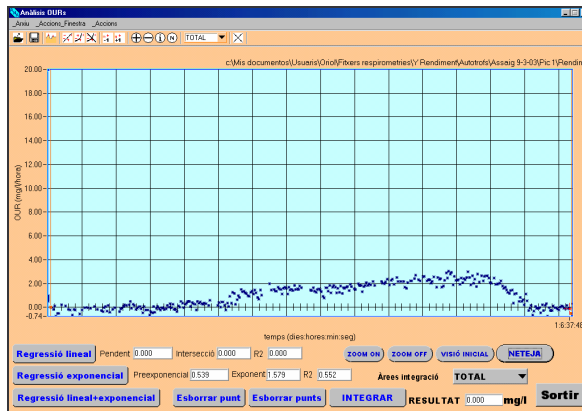
Determinació de μ_{maxA} Assaig N°3: OUR nitrificació

Correlació OUR experimental i OUR simulació 19-11-2002

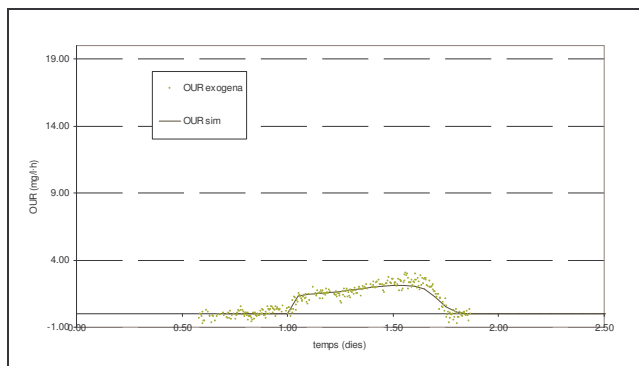


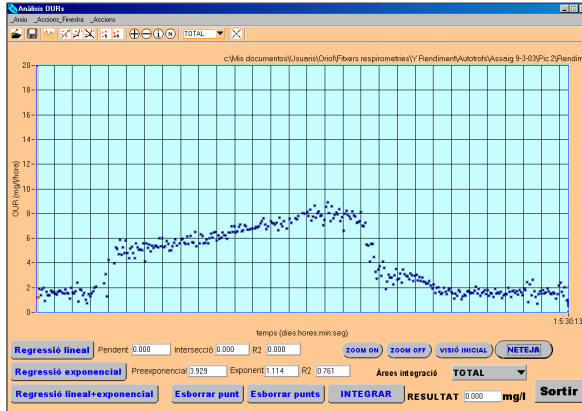
Determinació de $\mu_{\max A}$ Assaig N°4: OUR total

Data	9-3-2002
Valor $\mu_{\max A}$	1.51
R ²	0.587
Conc. N-NH ₄ ⁺	10
SSV	208
Temperatura	25.4
pH	8.60

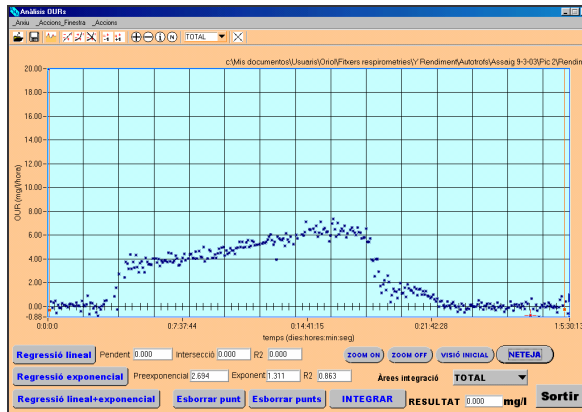
Determinació de $\mu_{\max A}$ Assaig N°4: OUR nitrificació

Correlació OUR experimental i OUR simulació 9-3-2002

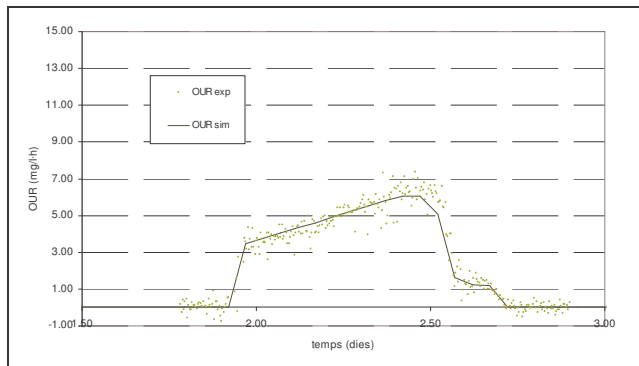


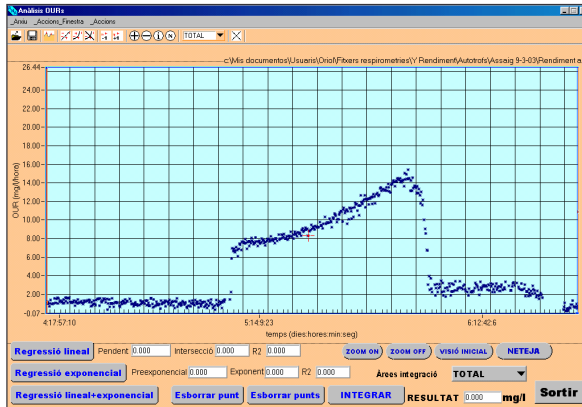
Determinació de μ_{maxA} Assaig N°5: OUR total

Data	10-3-2002
Valor μ_{maxA}	1.34
R^2	0.756
Conc. N-NH ₄ ⁺	25
SSV	178
Temperatura	26.10
pH	8.08

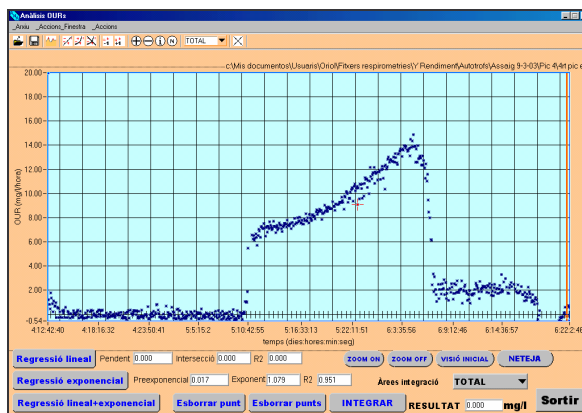
Determinació de μ_{maxA} Assaig N°5: OUR nitrificació

Correlació OUR experimental i OUR simulació 10-3-2002

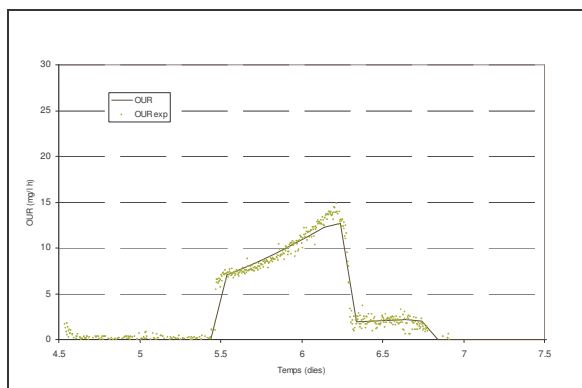


Determinació de $\mu_{\max A}$ Assaig N°6: OUR total

Data	12-3-2002
Valor $\mu_{\max A}$	1.08
R^2	0.949
Conc. $N-NH_4^+$	75
SSV	148
Temperatura	26.5
pH	8.50

Determinació de $\mu_{\max A}$ Assaig N°6: OUR nitrificació

Correlació OUR experimental i OUR simulació 12-3-2002



Annex 5. Protocol experimental per la determinació de Y_A

El procediment experimental detallat que s'utilitza en la determinació de K_d i b_H es presenta a continuació.

Reactius:

- 5 litres de fangs actius nitrificants concentrats
- Clorur d'amoni
- Bicarbonat sòdic, que actua com a tampó evitant la inhibició de la nitrificació a causa de la disminució del pH.

A. Pretractament:

Per tal d'assolir més ràpidament l'estat endogen apliquem un pretractament als fangs.

Aquest procés consisteix en:

- Deixar decantar els fangs
- Treure el sobrenadant
- Substituir el sobrenadant amb aigua normal, enrasant fins a 5 litres.
- Repetir els punts anteriors 2 vegades més.

El que aconseguim amb aquest senzill tractament és eliminar una gran part del substrat soluble present de manera natural en els fangs i escurcem el temps que trigariem a assolir les condicions endògenes.

B. Procediment:

45. Dipositar els 5 litres de fang pretractats en el tanc d'aeració.
46. Afegir la quantitat necessària de bicarbonat sòdic en el tanc d'aeració per mantenir el pH dins del rang òptim dels bacteris nitrificants (7-8.5). Considerem suficient una concentració de 0.3 g/L. per tant afegirem 1.5 g.
47. Tancar el tanc d'aeració, posar en marxa l'agitador mecànic i les bombes d'aeració.

48. Esperar 5 minuts per tenir una mescla completa i una quantitat suficient d'oxigen dissolt en els fangs.
49. Agafar mostres de fang per analitzar la concentració de Sòlids Volàtils en Suspensió i Sòlids Totals en suspensió.
50. Col·locar la sonda d'oxigen en la cel·la de mesura, tancar-la hermèticament i engegar l'agitador magnètic.
51. Comprovar que totes les connexions dels tubs estan ben fixades per tal de que no hi hagi pèrdues de líquid.

Fins a aquest punt hem preparat la part experimental de l'assaig. A continuació posem apunt la part informàtica.

52. Comprovar que l'ordinador i el controlador de pH estan engegats i reben dades de manera correcta.
53. Obrir l'aplicació "Respiròmetre" de menú de programes de l'ordinador.
54. Un cop a la pantalla principal, clicar 2 cops a la finestra de "Bomba/Mesura".
55. Un cop s'obri la finestra podrem escollir els temps del cicle de treball. En el nostre cas seran:
 - Temps de bombeig: 90 segons
 - Punts descartats en la regressió: 50 punts
 - Temps de mesura: 200 segons

56. Tancar la finestra de "Bomba/Mesura".
57. Clicar en el botó "Inici" de la pantalla principal del programa per començar l'assaig.
58. Escollir el nom i la ubicació del fitxer on s'enregistraran les dades. Un cop ho hem fet el respiròmetre comença a treballar. La bomba de recirculació es posa en marxa, el fang entra a la cel·la de mesura i es comencen a enregistrar les dades de oxigen dissolt i OURs.

59. Comprovar que l'aplicació llegeix les dades i actua de manera correcta respecte als temps de mesura i bombeig que li hem especificat.
60. Deixem passar el temps necessari fins que es consideri que els fangs es troben en estat endogen. Es considera que un valor de 5 mg/L h és una OUR endògena acceptable.
61. Un cop en estat endogen afegim en el tanc d'aeració la quantitat coneguda de clorur d'amoni.
62. Comprovar com els valors de OUR augmenten progressivament degut al consum de l'amoni per part dels microorganismes autòtrofs.
63. Deixar l'experiment funcionant fins que la velocitat de consum d'oxigen torni a disminuir fins a estat endogen. Quan això succeeix significa que s'ha consumit completament el clorur d'amoni.
64. Afegir una quantitat coneguda de clorur d'amoni superior a la utilitzada anteriorment, afegir també bicarbonat sòdic i repetir els passos 18 i 19.
65. Repetir el punt 20. tantes vegades com s'hagi decidit en la planificació de l'assaig.
66. Un cop considerem que tenim suficients punts per traçar la recta parem l'experiment. Per fer-ho utilitzar el botó "Sortir" de la pantalla principal de programa "Respirometries".
67. Agafar mostres de fang per analitzar la concentració de Sòlids Volàtils en Suspensió i Sòlids Totals en suspensió.
68. Parar les bombes d'oxigen, els agitadors i l'oxímetre.
69. Buidar el dispositiu de fangs i netejar el sistema

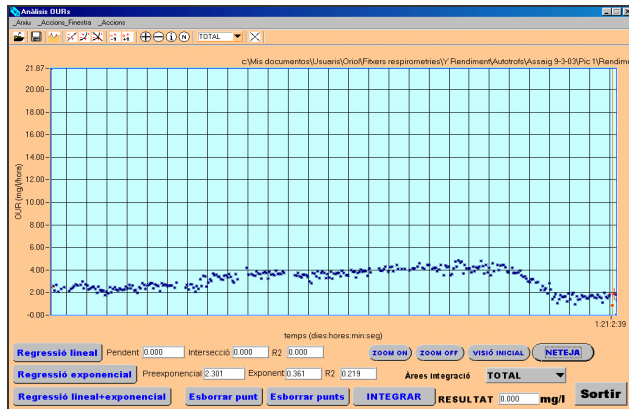
En aquest punt es dona per finalitzada la realització de l'assaig respiromètric i es procedeix a l'anàlisi del respirograma obtingut.

Y_A .

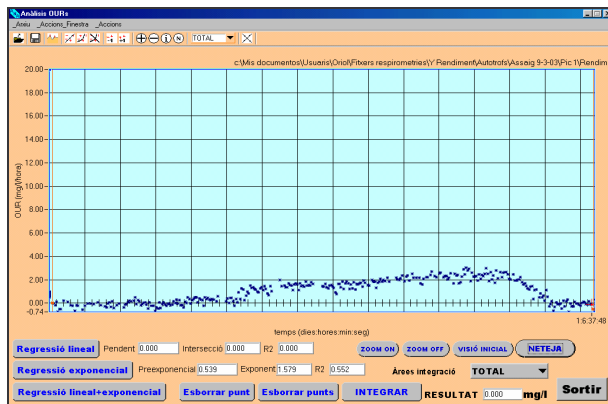
C. Resultats

Els resultats obtinguts en l'aplicació de la metodologia per la determinació de Y_A es mostren a continuació.

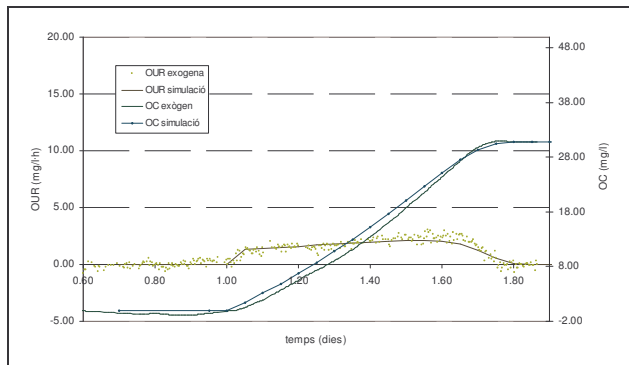
Determinació de Y_A 1er pic



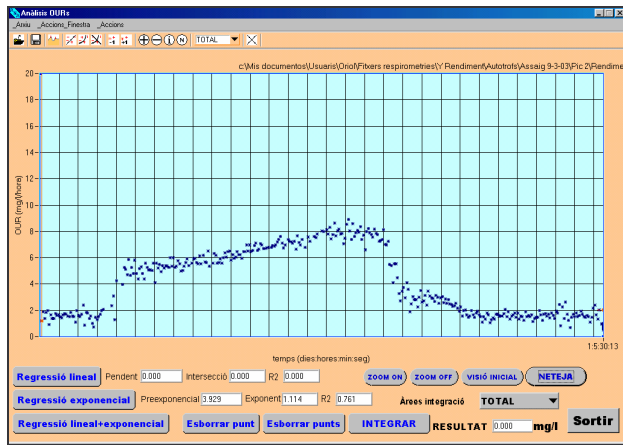
Determinació de Y_A 1er pic degut a la nitrificació



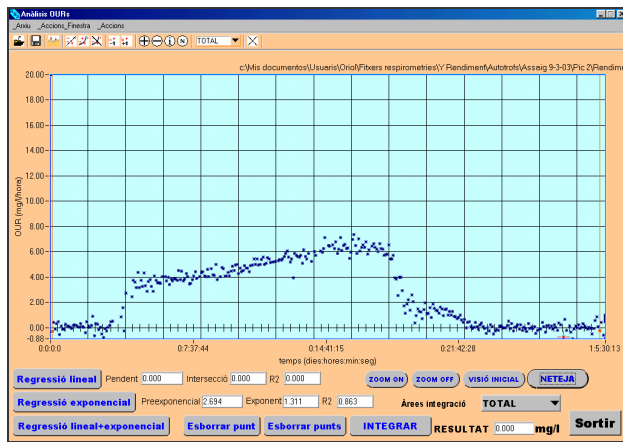
Correlació OUR/ OC experimental i OUR/OC simulació 1er pic



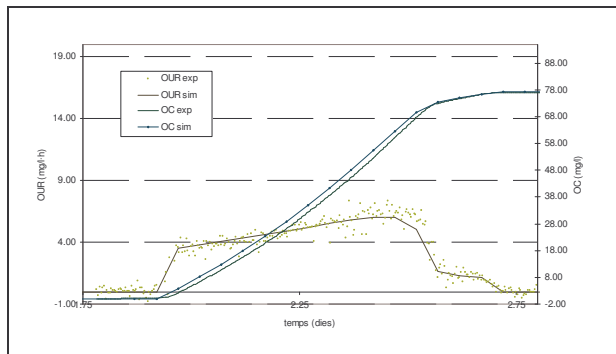
Determinació de Y_A 2on pic



Determinació de Y_A 2on pic degut a la nitrificació

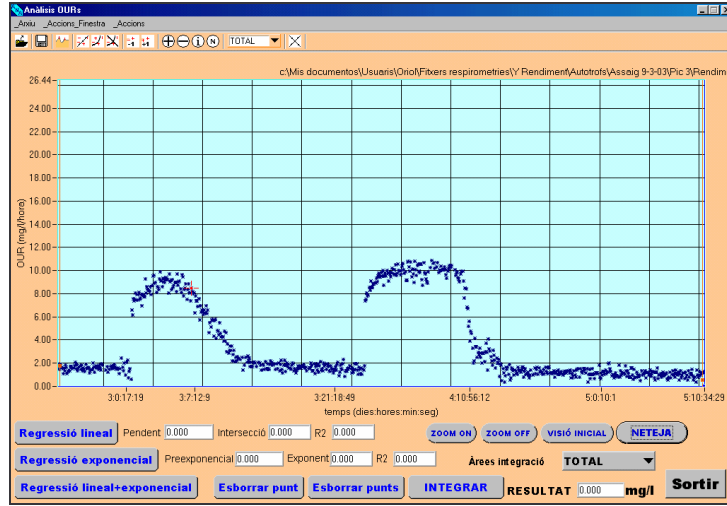


Correlació OUR/ OC experimental i OUR/OC simulació 2on pic

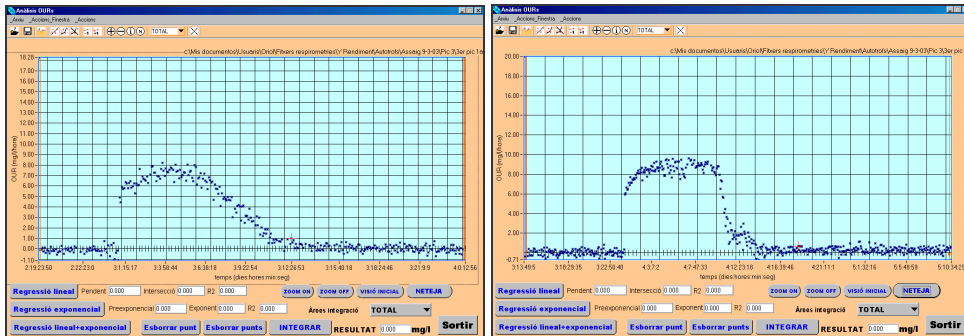


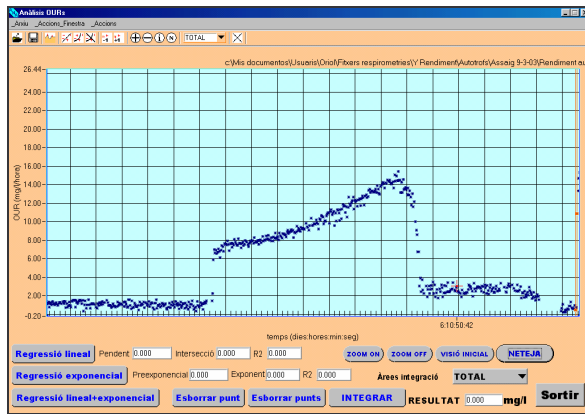
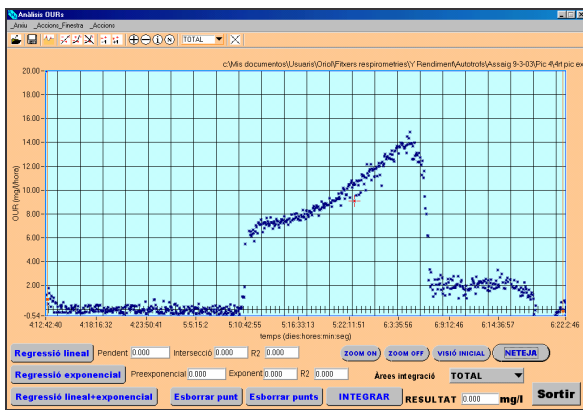
Y_A.

Determinació de Y_A 3er pic

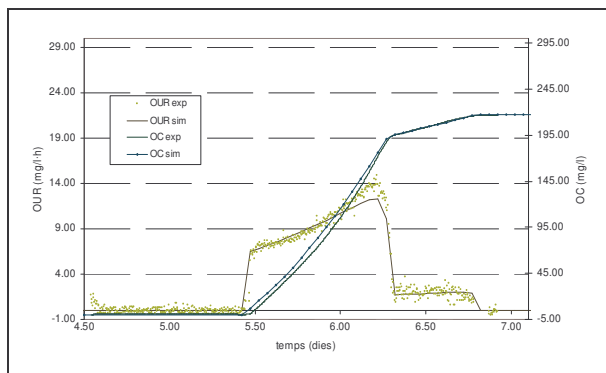


Determinació de Y_A 3er pic degut a la nitrificació

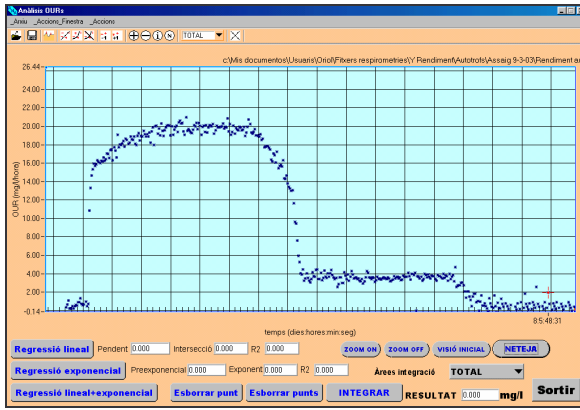


Determinació de Y_A 4rt picDeterminació de Y_A 4rt pic degut a la nitrificació

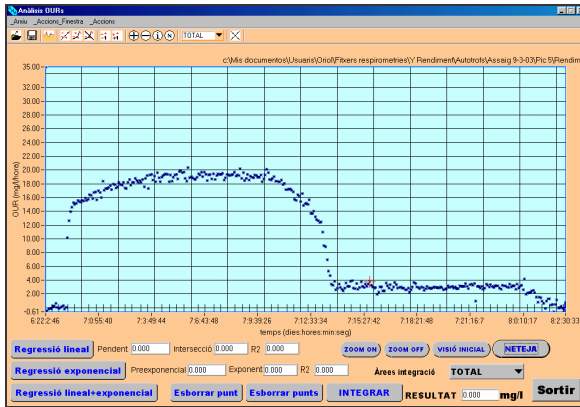
Correlació OUR/ OC experimental i OUR/OC simulació 4rt pic



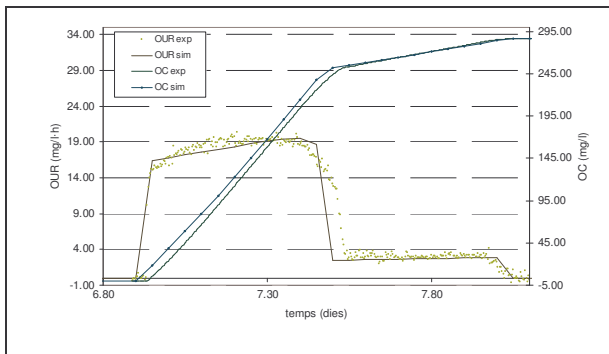
Determinació de Y_A 5è pic



Determinació de Y_A 5è pic degut a la nitrificació



Correlació OUR/ OC experimental i OUR/OC simulació 5è pic



Annex 6. Equacions i diagrama Nitrificació amb el Model Stella



En aquesta secció es presenten les equacions matemàtiques formulades a partir d'Stella que descriuen el procés de nitrificació en el RTS.



Cinètica i Estequiometria

- constant_de_mort_amoní_oxidants = 0.02
- Constant_de_mort_nitrit_oxidants = 0.02
- mu_amoní_oxidants = 0.208
- mu_nitrit__oxidants = 0.500
- Rendiment_amoní_oxidants = .54
- Rendiment_nitrit_oxidants = .29

Cinètica i Estequiometria 2

- constant_de_mort_nitrificants = 0.02
- mu_nitrificants = 0.75
- Rendiment_nitrificants = .83

$A_{\text{moní}}(t) = A_{\text{moní}}(t - dt) + (NH4_{\text{inicial}} - \text{nitritificacio_primer_pas}) * dt$
 INIT Amoní = 0
 INFLOWS:
 $NH4_{\text{inicial}} = \text{pulse}(NH4o, 1.95, 10)$
 OUTFLOWS:
 $\text{nitritificacio_primer_pas} =$
 $\text{Creixement_biomassa_amoní_oxidant} * (1 / \text{Rendiment_amoní_oxidants})$

$A_{\text{moní_2}}(t) = A_{\text{moní_2}}(t - dt) + (NH4_{\text{inicial_2}} - \text{nitrificació_total}) * dt$
 INIT Amoní_2 = 0
 INFLOWS:
 $NH4_{\text{inicial_2}} = \text{pulse}(NH4o_2, 0.05, 10)$
 OUTFLOWS:
 $\text{nitrificació_total} = \text{Creixement_nitrificants} * (1 / \text{Rendiment_nitrificants})$

- $Biomassa_amoni_oxidant(t) = Biomassa_amoni_oxidant(t - dt) + (Creixement_biomassa_amoni_oxidant - mort_biomassa_amoni_oxidant) * dt$
 INIT Biomassa_amoni_oxidant = 80
 INFLOWS:
 $Creixement_biomassa_amoni_oxidant = mu_amoni_oxidants * (Amoni / (Amoni + 0.5)) * Biomassa_amoni_oxidant$
 OUTFLOWS:
 $mort_biomassa_amoni_oxidant = constant_de_mort_amoni_oxidants * Biomassa_amoni_oxidant$
- $Biomassa_nitrit_oxidant(t) = Biomassa_nitrit_oxidant(t - dt) + (Creixement_biomassa_nitrit_oxidant - mort_biomassa_nitrit_oxidant) * dt$
 INIT Biomassa_nitrit_oxidant = 11
 INFLOWS:
 $Creixement_biomassa_nitrit_oxidant = mu_nitrit_oxidants * (NO2 / (NO2 + 0.1)) * Biomassa_nitrit_oxidant$
 OUTFLOWS:
 $mort_biomassa_nitrit_oxidant = Constant_de_mort_nitrit_oxidants * Biomassa_nitrit_oxidant$
- $Biomassa_nitrificant(t) = Biomassa_nitrificant(t - dt) + (Creixement_nitrificants - mort_Nitrificants) * dt$
 INIT Biomassa_nitrificant = 105
 INFLOWS:
 $Creixement_nitrificants = mu_nitrificants * (Amoni_2 / (Amoni_2 + 0.5)) * Biomassa_nitrificant$
 OUTFLOWS:
 $mort_Nitrificants = constant_de_mort_nitrificants * Biomassa_nitrificant$
- $NO2(t) = NO2(t - dt) + (nitritificacio_primer_pas + Noname_3 - nitrificacio_segon_pas) * dt$
 INIT NO2 = 0
 INFLOWS:
 $nitritificacio_primer_pas = Creixement_biomassa_amoni_oxidant * (1 / Rendiment_amoni_oxidants)$

Noname_3 = pulse(NO2o,0.27,100)

OUTFLOWS:

 nitrificacio_segona_pas =

(1/Rendiment_nitrit_oxidants)*Creixement_biomassa_nitrit_oxidant

$NO_3(t) = NO_3(t - dt) + (nitrificacio_segona_pas) * dt$

INIT NO3 = 0

INFLOWS:

 nitrificacio_segona_pas =

(1/Rendiment_nitrit_oxidants)*Creixement_biomassa_nitrit_oxidant

$NO_x(t) = NO_x(t - dt) + (nitrificacio_total) * dt$

INIT NOx = 0


INFLOWS:

 nitrificacio_total = Creixement__nitrificants*(1/Rendiment_nitrificants)

$OC_1Bio(t) = OC_1Bio(t - dt) + (Noname_2) * dt$

INIT OC_1Bio = 0

INFLOWS:

 Noname_2 = OUR_1Bio*24

$OC_2Bio(t) = OC_2Bio(t - dt) + (conversio_OUR_a_OC) * dt$

INIT OC_2Bio = 0

INFLOWS:

 conversio__OUR_a_OC = OUR_2Bio*24

NH4o = 64

NH4o_2 = NH4o

NO2o = 64

Ntotal = Amoni + NO2 + NO3

$OUR_1Bio = Creixement_nitrificants*(4.57-$

$Rendiment_nitrificants)/Rendiment_nitrificants/24$

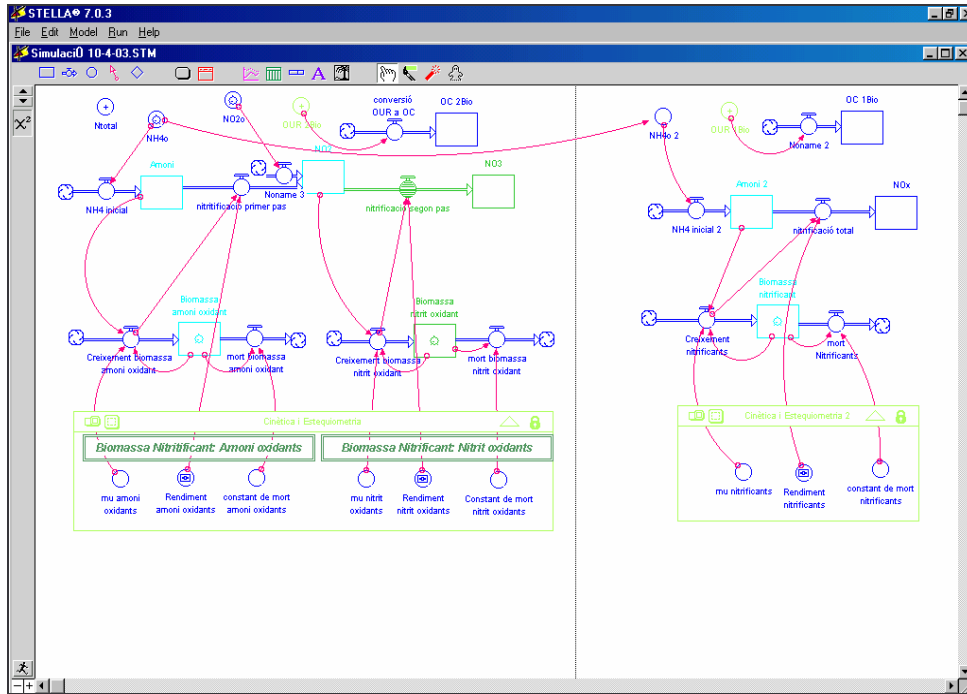
$OUR_2Bio = (Creixement_biomassa_amoni_oxidant*(3.43-$

$Rendiment_amoni_oxidants)/Rendiment_amoni_oxidants +$

$Creixement_biomassa_nitrit_oxidant*(1.14-$

$Rendiment_nitrit_oxidants)/Rendiment_nitrit_oxidants)/24$

Diagrama de fluxos del procés de Nitrificació proposat a partir de Stella



Annex 7. Codis dels programes informàtics

Sincronització i mesura de les OUR

La mesura del temps és vital per la sincronització del Respiròmetre amb la lectura del port sèrie, per la comprovació de les condicions de temps de mesura i bombeig, i perquè els temps pels càlculs de les OURs siguin correctes.

Windows és sistema operatiu multitasca, que no realitza processaments simultanis si no té més d'un processador. Windows actua repartint el temps de processament entre les diferents aplicacions obertes

El LabWindows, com interfície de programació, permet l'opció de programar un rellotge en el qual es pot especificar l'interval d'actuació però les altres accions de Windows poden robar-li temps de processament al rellotge del LabWindows i per tant que aquest no actuï en l'interval especificat, sinó quan pugui

Una aplicació en Windows és vista com un procés a executar. Cada procés pot i té diferents subprocessos, per tant per temporitzar correctament el funcionament del respiròmetre, s'ha fet necessari per tant crear un subprocés amb prioritat molt alta de processament i que s'executi cada segon.

Per facilitar la programació en Windows, aquest incorpora funcions API (Interfaç Programació d'Aplicacions). Es fan servir en l'aplicació del respiròmetre, en la creació de subprocessos, assignar prioritats, temps de processament a cedir i semàfors.

Per tant el que es fa és realitzar un subprocés de màxima prioritat, que s'executa contínuament que un cop s'han realitzat totes les instruccions del bucle següent:

- Lectura port sèrie.
- Càlcul OURs.


```

char
tempsstring[31],tempstringini[31],tempstring[31],tem
psmigphtstring[31];

// Estructures per guardar el quocient i el residu de la
funció div
div_t tempsd;
div_t tempsh;
div_t tempsm;

div_t xd;
div_t xh;
div_t xm;

// Buffers gràfiques
double odhistoric[3000],x,y;
char xstring[31];

// Variables rangs gràfiques
double xmin,xmax,ymin,ymax;
double xmin2,xmax2;
double xmin3,xmax3,ymin3,ymax3;
double daltod,baixod,daltod2,baixod2;

// Variables regressió
double
sumx,sumy,mitjax,mitjay,sumxy,sumxx,ypred,SSR,SST,a,b,
R2,pendent;

// Variables tarja
int BASE=0x300; //adreça tarja
int mode=0x80; //tot sortides
int totao=0x00; //tot a 0

// Variables arxius.dat
boolea directori;
int od,od2,pha,ta;
char cami[512];
char arxiu[512];
char arxiu2[512];
char arxiu[512];

// Variables pantalla
int xpantalla,ypantalla;

// Variables panells
static int panellintroduccio;
static int panellprincipal;
static int panellpHT;
static int panellparametres;
static int panellOUR;
static int panellOD;

// Funcions
void fuinici (void);
void fufi (void);
void fucon (void);
void fudescon (void);
void fuconv (void);
void fudesconv (void);
void fusortir (void);
void fupacon (void);
void fupadescon (void);
void fuzoomod (void);
void fuzoomod2 (void);

void fugrafour (void);
void fugrafod (void);
void fuparametres (void);
void fugrafpht (void);

void AdquirirDades (void);
void AccionsRegressio (void);
void MonitoritzarDades (void);

// Variables Fils
boolea bFiFil01;
static HANDLE hFil01;

// Funcions Fils
int CrearFil01 (void);
DWORD WINAPI Fil01(LPVOID lpParameter);

// Variable Semàfors
HANDLE hSemafor;
LPLONG lpPreviousCount;

// Variables barres d'eines
char dirpro[512],nomicon[512];
static ToolbarType barraeinespHT;
static ToolbarType barraeinespar;
static ToolbarType barraeinesour;
static ToolbarType barraeinesod;

// Funcions de les barres d'eines
int CVICALLBACK zoomonpHTph (int panel, int control,
int event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2);
int CVICALLBACK zoomoffpHTph (int panel, int control,
int event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2);
int CVICALLBACK zoomonpHTt (int panel, int control, int
event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2);
int CVICALLBACK zoomoffpHTt (int panel, int control,
int event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2);
int CVICALLBACK sortirpHT (int panel, int control, int
event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2);
int CVICALLBACK sortirparametres (int panel, int control,
int event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2);
int CVICALLBACK zoomonour (int panel, int control, int
event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2);
int CVICALLBACK zoomoffour (int panel, int control, int
event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2);
int CVICALLBACK sortirour (int panel, int control, int
event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2);

```

```
int CVICALLBACK sortirod (int panel, int control, int
event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2);
```

// Variable mutex

```
static HANDLE mutexHdl;
```

```
int panel,panel2,panel3;
int control,control2,control3;
char
mitjaphstring[64],mitjatstring[64],mitjaphstring3[64],mitjats
tring3[64];
char ourstring[64],ourstring3[64],r2string[64];
char odstring[64];
```

```
int __stdcall WinMain (HINSTANCE hInstance,
HINSTANCE hPrevInstance,
LPSTR lpszCmdLine, int nCmdShow)
```

```
{
// Comprovació de si ja s'està executant la
mateixa aplicació!
// Inici zona d'exclusió per mutex
mutexHdl = CreateMutex( NULL, TRUE,
"TestAppsMutex");
if (GetLastError() ==
ERROR_ALREADY_EXISTS)
{
MessageBox(NULL, TEXT("El
programa ja s'està executant!"),
TEXT("Missatge d'avís"), MB_OK);
return 0;
}
```

// Inici

```
if (InitCVRTE (hInstance, 0, 0) == 0) /*
Needed if linking in external compiler; harmless otherwise
*/
return -1; /* out of memory */
```

// Inici introducció mentres es carrega

```
if ((panelintroduccio = LoadPanel (0,
"respirometre.uir", PANELLINT)) < 0)
return -1;
SetWaitCursor (1);
DisplayPanel (panelintroduccio);
Delay(0.25);
if ((panelprincipal = LoadPanel (0,
"respirometre.uir", PANELLPRI)) < 0)
return -1;
if ((panelpHT = LoadPanel (0,
"respirometre.uir", PANELLPHT)) < 0)
return -1;
if ((panelparametres = LoadPanel (0,
"respirometre.uir", PANELLPAR)) < 0)
return -1;
if ((panelOUR = LoadPanel (0,
"respirometre.uir", PANELLOUR)) < 0)
return -1;
if ((panelOD = LoadPanel (0, "respirometre.uir",
PANELLLOD)) < 0)
return -1;
GetScreenSize (&ypantalla, &xpantalla);
```

```
SetPanelAttribute (panelprincipal,
ATTR_LEFT, 0);
SetPanelAttribute (panelprincipal, ATTR_TOP,
20);
SetPanelAttribute (panelprincipal,
ATTR_HEIGHT, ypantalla);
SetPanelAttribute (panelprincipal,
ATTR_WIDTH, xpantalla);
DisplayPanel (panelprincipal);
```

// Càrrega de les barres d'eines i de les seves icones

```
GetProjectDir (dirpro);
Toolbar_New (panelpHT, 0, "", 0, 0, 0, 0,
&barraeinespHT);
sprintf(nomicona,"%s\\on.ico",dirpro);
Toolbar_InsertItem (barraeinespHT,
END_OF_LIST, kCommandButton, 1, "zoom on pH",
kControlCallback, 0, zoomonpHTph, 0, nomicona);
Toolbar_DimItem (barraeinespHT,
END_OF_LIST, 1);
Toolbar_InsertItem (barraeinespHT,
END_OF_LIST, kSeparator, 1, "", kNoCallback, 0, 0, 0, "");
sprintf(nomicona,"%s\\off.ico",dirpro);
Toolbar_InsertItem (barraeinespHT,
END_OF_LIST, kCommandButton, 1, "zoom off pH",
kControlCallback, 0, zoomoffpHTph, 0, nomicona);
Toolbar_DimItem (barraeinespHT,
END_OF_LIST, 1);
Toolbar_InsertItem (barraeinespHT,
END_OF_LIST, kSeparator, 1, "", kNoCallback, 0, 0, 0, "");
Toolbar_InsertItem (barraeinespHT,
END_OF_LIST, kString, 1, "pH", kNoCallback, 0, 0, 0, "");
```

```
Toolbar_GetCtrlFromDescription
(barraeinespHT, "pH", &panel, &control);
SetCtrlVal (panel, control, "pH");
Toolbar_InsertItem (barraeinespHT,
END_OF_LIST, kSeparator, 1, "", kNoCallback, 0, 0, 0, "");
sprintf(nomicona,"%s\\on.ico",dirpro);
Toolbar_InsertItem (barraeinespHT,
END_OF_LIST, kCommandButton, 1, "zoom on T",
kControlCallback, 0, zoomonpHTt, 0, nomicona);
Toolbar_DimItem (barraeinespHT,
END_OF_LIST, 1);
Toolbar_InsertItem (barraeinespHT,
END_OF_LIST, kSeparator, 1, "", kNoCallback, 0, 0, 0, "");
sprintf(nomicona,"%s\\off.ico",dirpro);
Toolbar_InsertItem (barraeinespHT,
END_OF_LIST, kCommandButton, 1, "zoom off T",
kControlCallback, 0, zoomoffpHTt, 0, nomicona);
Toolbar_DimItem (barraeinespHT,
END_OF_LIST, 1);
Toolbar_InsertItem (barraeinespHT,
END_OF_LIST, kSeparator, 1, "", kNoCallback, 0, 0, 0, "");
Toolbar_InsertItem (barraeinespHT,
END_OF_LIST, kString, 1, "T", kNoCallback, 0, 0, 0, "");
```

```
Toolbar_GetCtrlFromDescription
(barraeinespHT, "T", &panel, &control);
SetCtrlVal (panel, control, "T");
Toolbar_InsertItem (barraeinespHT,
END_OF_LIST, kSeparator, 1, "", kNoCallback, 0, 0, 0, "");
sprintf(nomicona,"%s\\sor.ico",dirpro);
```

```

        Toolbar_InsertItem (barraeinespHT,
END_OF_LIST, kCommandButton, 1, "Tancar finestra",
kControlCallback, 0, sortirpHT, 0, nomicona);
        Toolbar_InsertItem (barraeinespHT,
END_OF_LIST, kSeparator, 1, "", kNoCallback, 0, 0, 0, "");
        Toolbar_Display(barraeinespHT);

        Toolbar_New (panellparametres, 0, "", 0, 0, 0, 0,
&barraeinespar);
        sprintf(nomicona,"%s\\sor.ico",dirpro);
        Toolbar_InsertItem (barraeinespar,
END_OF_LIST, kCommandButton, 1, "Tancar finestra",
kControlCallback, 0, sortirparametres, 0, nomicona);
        Toolbar_InsertItem (barraeinespar, 2, kSeparator,
1, "", kNoCallback, 0, 0, 0, "");
        Toolbar_Display(barraeinespar);

        Toolbar_New (panellOUR, 0, "", 0, 0, 0, 0,
&barraeinesour);
        sprintf(nomicona,"%s\\on.ico",dirpro);
        Toolbar_InsertItem (barraeinesour,
END_OF_LIST, kCommandButton, 1, "zoom on",
kControlCallback, 0, zoomonour, 0, nomicona);
        Toolbar_DimItem (barraeinesour,
END_OF_LIST, 1);
        Toolbar_InsertItem (barraeinesour,
END_OF_LIST, kSeparator, 1, "", kNoCallback, 0, 0, 0, "");
        sprintf(nomicona,"%s\\off.ico",dirpro);
        Toolbar_InsertItem (barraeinesour,
END_OF_LIST, kCommandButton, 1, "zoom off",
kControlCallback, 0, zoomoffour, 0, nomicona);
        Toolbar_DimItem (barraeinesour,
END_OF_LIST, 1);
        Toolbar_InsertItem (barraeinesour,
END_OF_LIST, kSeparator, 1, "", kNoCallback, 0, 0, 0, "");
        Toolbar_InsertItem (barraeinesour,
END_OF_LIST, kString, 1, "OUR", kNoCallback, 0, 0, 0,
"");
        Toolbar_GetCtrlFromDescription (barraeinesour,
"OUR", &panel, &control);
        SetCtrlVal (panel, control, "OUR");
        Toolbar_InsertItem (barraeinesour,
END_OF_LIST, kSeparator, 1, "", kNoCallback, 0, 0, 0, "");
        Toolbar_InsertItem (barraeinesour,
END_OF_LIST, kString, 1, "R^2", kNoCallback, 0, 0, 0,
"");
        Toolbar_GetCtrlFromDescription (barraeinesour,
"R^2", &panel, &control);
        SetCtrlVal (panel, control, "R^2");
        Toolbar_InsertItem (barraeinesour,
END_OF_LIST, kSeparator, 1, "", kNoCallback, 0, 0, 0, "");
        sprintf(nomicona,"%s\\sor.ico",dirpro);
        Toolbar_InsertItem (barraeinesour,
END_OF_LIST, kCommandButton, 1, "Tancar finestra",
kControlCallback, 0, sortirour, 0, nomicona);
        Toolbar_InsertItem (barraeinesour,
END_OF_LIST, kSeparator, 1, "", kNoCallback, 0, 0, 0, "");
        Toolbar_Display(barraeinesour);

        Toolbar_New (panellOD, 0, "", 0, 0, 0, 0,
&barraeinesod);
        Toolbar_InsertItem (barraeinesod,
END_OF_LIST, kString, 1, "OD", kNoCallback, 0, 0, 0,
"");
        Toolbar_GetCtrlFromDescription (barraeinesod,
"OD", &panel, &control);

        SetCtrlVal (panel, control, "OD");
        Toolbar_InsertItem (barraeinesod,
END_OF_LIST, kSeparator, 1, "", kNoCallback, 0, 0, 0, "");
        sprintf(nomicona,"%s\\sor.ico",dirpro);
        Toolbar_InsertItem (barraeinesod,
END_OF_LIST, kCommandButton, 1, "Tancar finestra",
kControlCallback, 0, sortirod, 0, nomicona);
        Toolbar_InsertItem (barraeinesod,
END_OF_LIST, kSeparator, 1, "", kNoCallback, 0, 0, 0, "");
        Toolbar_Display(barraeinesod);

        // Configuració port sèrie
status=OpenComConfig (com, "", 4800, 0, 8, 2,
1024, 1024);
        if (status <0) errorcom ();
        status=SetXMode (com, 0);
        if (status <0) errorcom ();
        status=SetCTSMODE (com,
LWRS_HWHANDSHAKE_OFF);
        if (status <0) errorcom ();
        status=SetComTime (com, 5);
        if (status <0) errorcom ();
        status=FlushInQ (com);
        if (status <0) errorcom ();
        status=FlushOutQ (com);
        if (status <0) errorcom ();
        // Fi configuració

        // Tarja
        outp(BASE+3, mode); // tot
a sortides (registre CGF)

        Delay(0.25);
        DiscardPanel (panellintroduccio);

        SetWaitCursor (0);
        // Fi introducció mentres es carrega

        RunUserInterface ();

        // Tancament del port sèrie
status=CloseCom (com);
        if (status <0) errorcom ();

        // Totes les sortides de la tarja a 0
outp(BASE+0, totao);
outp(BASE+1, totao);
outp(BASE+2, totao);

        // Descàrrega dels panells
DiscardPanel (panellprincipal);
DiscardPanel (panellpHT);
DiscardPanel (panellparametres);
DiscardPanel (panellOUR);
DiscardPanel (panellOD);

        // Fi zona d'exclusió per mutex
if (mutexHdl != NULL)
        CloseHandle(mutexHdl);

        return 0;
}

int CVICALLBACK inici_fi (int panel, int control, int
event,

```

```

        void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            GetCtrlVal
            (panellprincipal, PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_INIFI,
            &estat);
            if (!estat) fufi();
            else if (estat) fuinici();
            break;
    }
    return 0;
}

```

```

int CVICALLBACK pausa_continuar (int panel, int
control, int event,
        void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            GetCtrlVal
            (panellprincipal,
            PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_PAUSA, &estatap);
            if (estatap) fupacon();
            else if (!estatap)
            fupadescon();
            break;
    }
    return 0;
}

```

```

int CVICALLBACK sortir (int panel, int control, int
event,
        void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            GetCtrlVal
            (panellprincipal, PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_INIFI,
            &estat);
            if (estat) fufi();
            fusortir();
            break;
    }
    return 0;
}

```

```

int CVICALLBACK dalt (int panel, int control, int
event,
        void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            fuzoomod();
            break;
    }
    return 0;
}

```

```

int CVICALLBACK baix (int panel, int control, int
event,
        void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            fuzoomod();
            break;
    }
    return 0;
}

```

```

int CVICALLBACK dalt2 (int panel, int control, int
event,
        void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            fuzoomod2();
            break;
    }
    return 0;
}

```

```

int CVICALLBACK baix2 (int panel, int control, int
event,
        void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            fuzoomod2();
            break;
    }
    return 0;
}

```

```

int CVICALLBACK graf (int panel, int control, int
event,
        void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    int cursor;
    char total[256];
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            GetActiveGraphCursor
            (panellOUR, PANELLOUR_GRAPH_OUR, &cursor);
            if (cursor==3)
            {
                GetGraphCursor
                (panellOUR,
                PANELLOUR_GRAPH_OUR, 3, &x, &y);
                Fmt(ourstring3,
                "%s<%f[p2]%"s", y,"_mg/L/h");
                Toolbar_GetCtrlFromDescription (barraeinesour,
                "OUR", &panel3, &control3);
            }
    }
}

```

```

        SetCtrlVal
(panel3, control3, ourstring3);
        Toolbar_GetCtrlFromDescription (barraeinesour,
"R2", &panel3, &control3);
        SetCtrlVal
(panel3, control3, "<=1;>=-1");
        xd=div(x,86400);
        xh=div(xd.rem,3600);
        xm=div(xh.rem,60);
        sprintf(xstring,"%d:%d:%d:%d",xd.quot,xh.quot,
xm.quot,xm.rem);
        DeleteAxisItem
(panelLOUR, PANELLOUR_GRAPH_OUR, VAL_XAXIS,
0, -1);
        InsertAxisItem
(panelLOUR, PANELLOUR_GRAPH_OUR, VAL_XAXIS,
-1, xstring, x);
    }
        break;
    }
    return 0;
}

int CVICALLBACK grafph (int panel, int control, int
event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    int cursor;
    char total[256];
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            GetActiveGraphCursor
(panelpHT, PANELLPHT_GRAPH_PH, &cursor);
            if (cursor==3)
            {
                GetGraphCursor
(panelpHT, PANELLPHT_GRAPH_PH, 3, &x, &y);

                Fmt(mitjaphstring3, "%s<%f[p2]", y);

                Toolbar_GetCtrlFromDescription
(barraeinespHT, "pH", &panel3, &control3);
                SetCtrlVal
(panel3, control3, mitjaphstring3);

                xd=div(x,86400);

                xh=div(xd.rem,3600);

                xm=div(xh.rem,60);

                sprintf(xstring,"%d:%d:%d:%d",xd.quot,xh.quot,
xm.quot,xm.rem);
                DeleteAxisItem
(panelpHT, PANELLPHT_GRAPH_T, VAL_XAXIS, 0, -
1);
                InsertAxisItem
(panelpHT, PANELLPHT_GRAPH_T, VAL_XAXIS, -1,
xstring, x);
            }
        }
    }
    return 0;
}

int CVICALLBACK puntsfu (int panel, int control, int
event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            GetCtrlVal
(panelparametres, PANELLPAR_NUMERIC_PUNTS,
&punts);
            break;
    }
}
        InsertAxisItem
(panelpHT, PANELLPHT_GRAPH_PH, VAL_XAXIS, -1,
xstring, x);
    }
        break;
    }
    return 0;
}

int CVICALLBACK graft (int panel, int control, int
event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    int cursor;
    char total[256];
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            GetActiveGraphCursor
(panelpHT, PANELLPHT_GRAPH_T, &cursor);
            if (cursor==3)
            {
                GetGraphCursor
(panelpHT, PANELLPHT_GRAPH_T, 3, &x, &y);

                Fmt(mitjatstring3, "%s<%f[p2]s", y, "_°C");

                Toolbar_GetCtrlFromDescription
(barraeinespHT, "T", &panel3, &control3);
                SetCtrlVal
(panel3, control3, mitjatstring3);

                xd=div(x,86400);

                xh=div(xd.rem,3600);

                xm=div(xh.rem,60);

                sprintf(xstring,"%d:%d:%d:%d",xd.quot,xh.quot,
xm.quot,xm.rem);
                DeleteAxisItem
(panelpHT, PANELLPHT_GRAPH_T, VAL_XAXIS, 0, -
1);
                InsertAxisItem
(panelpHT, PANELLPHT_GRAPH_T, VAL_XAXIS, -1,
xstring, x);
            }
        }
    }
    return 0;
}

```



```

        }
        return 0;
    }

int CVICALLBACK odmaxim (int panel, int control, int event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            GetCtrlVal
            (panellparametres, PANELLPAR_NUMERIC_ODMAX,
            &maximod);
            break;
    }
    return 0;
}

```

```

int CVICALLBACK odminim (int panel, int control, int event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            GetCtrlVal
            (panellparametres, PANELLPAR_NUMERIC_ODMIN,
            &minimod);
            break;
    }
    return 0;
}

```

```

int CVICALLBACK tempsmesurafu (int panel, int control, int event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            GetCtrlVal
            (panellparametres, PANELLPAR_NUMERIC_MESURA,
            &tempsmaxim);
            tempsmaxim--;
            break;
    }
    return 0;
}

```

```

int CVICALLBACK tempsbombafu (int panel, int control, int event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            GetCtrlVal
            (panellparametres, PANELLPAR_NUMERIC_BOMBA,
            &tempsbomba);
            tempsbomba--;
            break;
    }
}

```

```

        }
        return 0;
    }

int CVICALLBACK condesccon (int panel, int control,
int event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            GetCtrlVal
            (panellprincipal, PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_BOMBA, &estatb);
            if (estatb) fucon();
            else if (!estatb) fudescon();
            break;
    }
    return 0;
}

```

```

int CVICALLBACK condescconval (int panel, int control, int event,
void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            GetCtrlVal
            (panellprincipal, PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_VALVULA, &estatv);
            if (estatv) fuconv();
            else if (!estatv)
                fudesconv();
            break;
    }
    return 0;
}

```

```

void CVICALLBACK menuinifi (int menuBar, int menuItem, void *callbackData,
int panel)
{
    GetCtrlVal (panellprincipal, PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_INIFI, &estat);
    if (!estat)
    {
        SetCtrlVal (panellprincipal, PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_INIFI, TRUE);
        fuinici();
    }
    else if (estat)
    {
        SetCtrlVal (panellprincipal, PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_INIFI, FALSE);
        fufi();
    }
}

```

```

void CVICALLBACK memupacon (int menuBar, int menuItem, void *callbackData,
int panel)
{
}

```

```

GetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_PAUSA, &estatp);
if (!estatp)
{
SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_PAUSA, TRUE);
fupacon();
}
else if (estat)
{
SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_PAUSA, FALSE);
fupadescon();
}
}

void CVICALLBACK menusortir (int menuBar, int
menuItem, void *callbackData,
int panel)
{
GetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_INIFI, &estat);
if (estat) fufi();
fusortir();
}

void CVICALLBACK menubomba (int menuBar, int
menuItem, void *callbackData,
int panel)
{
GetCtrlAttribute (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_BOMBA,
ATTR_CTRL_MODE, &valor);
if (valor==VAL_HOT)
{
GetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_BOMBA, &estab);
if (estab)
{
SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_BOMBA, FALSE);
fudescon();
}
else if (!estab)
{
SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_BOMBA, TRUE);
fucon();
}
}
}

void CVICALLBACK menuvalvula (int menuBar, int
menuItem, void *callbackData,
int panel)
{
GetCtrlAttribute (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_VALVULA,
ATTR_CTRL_MODE, &valor);
if (valor==VAL_HOT)
{
GetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_VALVULA, &estav);
if (estav)
{
SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_VALVULA, FALSE);
fudesconv();
}
else if (!estav)
{
SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_VALVULA, TRUE);
fuconv();
}
}
}

void CVICALLBACK menupht (int menuBar, int
menuItem, void *callbackData,
int panel)
{
fugrafpht();
}

void CVICALLBACK menupara (int menuBar, int
menuItem, void *callbackData,
int panel)
{
fuparametres();
}

void CVICALLBACK menuour (int menuBar, int
menuItem, void *callbackData,
int panel)
{
fugrafour();
}

void CVICALLBACK menuod (int menuBar, int
menuItem, void *callbackData,
int panel)
{
fugrafod();
}

int CrearFil01 (void)
{
DWORD FilId01;
bFiFil01=FALSE;
hFil01=CreateThread(NULL,0L,(LPCTSTR)_S
TART_ROUTINE)Fil01,(LPVOID)0,(DWORD)0,&FilId01
);
if (!hFil01)
{
return FALSE;
}
if
(!SetPriorityClass(GetCurrentProcess(),REALTIME_PRI
ORITY_CLASS))
{
return FALSE;
}
if
(!SetThreadPriority(hFil01,THREAD_PRIORITY_TIME_C
RITICAL))
{
return FALSE;
}
return TRUE;
}

```

```

DWORD WINAPI Fil01(LPVOID lpParameter)
{
    while (!bFiFil01)
    {
        WaitForSingleObject(hSemafor,INFINITE);
        AdquirirDades();
        AccionsRegressio();
        noutemps++;
        if (noutemps==1000)
        {
            noutemps=0;
        }

        ReleaseSemaphore(hSemafor,1,lpPreviousCount)
;
        Sleep(1000);
    }
    return TRUE;
}

int CVICALLBACK timer (int panel, int control, int
event,
                void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_TIMER_TICK:

            WaitForSingleObject(hSemafor,INFINITE);
            temptemps=noutemps;
            if (velltemps !=
temptemps)
            {
                MonitoritzarDades();

                velltemps=temptemps;
            }

            ReleaseSemaphore(hSemafor,1,lpPreviousCount)
;
            break;
        }
    return 0;
}

void AdquirirDades (void)
{
    temps=(long int)((GetTickCount()-temps)/1000);
    tempsd=div(temps,86400);
    tempsh=div(tempsd.rem,3600);
    tempshm=div(tempsh.rem,60);
    sprintf(tempsstring,"%d:%d:%d",tempsd.quot,tempsh.q
uot,tempshm.quot,tempshm.rem);
    if (temps>=3000)
    {
        tempsd=div((temps-3000),86400);
        tempsh=div(tempsd.rem,3600);
        tempshm=div(tempsh.rem,60);
        sprintf(tempsstringini,"%d:%d:%d",tempshm.q
uot,tempsh.quot,tempshm.quot,tempshm.rem);
    }
}

```

```

if (!lestatp)
{
    lectura[0]='\0';
    bytesllegits = ComRdTerm (com, lectura, 512,
67);
    FlushInQ (com);
    if (bytesllegits>=31)
    {
        Scan (lectura,
"%s>%s[t109]%s[xt49]%s[##]%s[t112]%s[xt50]%s[##]%s[t
248]%s[##]", matriull, lletra, lletraf, matriull2, lletra2, coma,
matriull3, lletra3);
        Scan (matriull, "%s>%f", &matriu);
        matriu=matriu/100;
        Scan (matriull2, "%s>%f", &matriu2);
        Scan (matriull3, "%s>%f", &matriu3);
    }
    data=DateStr ();
    hora=TimeStr ();
    phb[in]=matriu2;
    tb[in]=matriu3;
    tempshptb[in]=temps;
    in++;
    if (in==60) //Representem la mitjana del pH i la
T cada minut!
    {
        Mean (phb, 60, &mitjaph);
        Mean (tb, 60, &mitjat);

        tempmigphtb=((tempshptb[0]+tempshptb[59])/2
);
        tempsd=div(tempmigphtb,86400);
        tempsh=div(tempsd.rem,3600);
        tempshm=div(tempsh.rem,60);

        sprintf(tempmigphtstring,"%d:%d:%d",tem
psd.quot,tempsh.quot,tempshm.quot,tempshm.rem);
        FmtFile(pha, "%s<%i\t %f\n",
tempmigphtb, mitjaph);
        FmtFile(ta, "%s<%i\t %f\n",
tempmigphtb, mitjat);
        Fmt(mitjaphstring, "%s<%f[p2]",
mitjaph);
        Toolbar_GetCtrlFromDescription
(barraeinespHT, "pH", &panel, &control);
        SetCtrlVal (panel, control,
mitjaphstring);
        Fmt(mitjatstring, "%s<%f[p2]%s",
mitjat, "_C");
        Toolbar_GetCtrlFromDescription
(barraeinespHT, "T", &panel, &control);
        SetCtrlVal (panel, control,
mitjatstring);
        PlotPoint (panellpHT,
PANELLPHT_GRAPH_PH, tempmigphtb, mitjaph,
VAL_BOLD_X, VAL_DK_GRAY);
        DeleteAxisItem (panellpHT,
PANELLPHT_GRAPH_PH, VAL_XAXIS, 0, -1);
        InsertAxisItem (panellpHT,
PANELLPHT_GRAPH_PH, VAL_XAXIS,
-1, tempmigphtstring,tempmigphtb);
        PlotPoint (panellpHT,
PANELLPHT_GRAPH_T, tempmigphtb, mitjat,
VAL_BOLD_X, VAL_DK_GRAY);
        DeleteAxisItem (panellpHT,
PANELLPHT_GRAPH_T, VAL_XAXIS, 0, -1);
    }
}

```

```

        InsertAxisItem (panellpHT,
PANELLPHT_GRAPH_T, VAL_XAXIS, -1,
tempmigphtstring,tempmigphtb);
        inpht++;
        if (inpht)
        {
            Toolbar_DimItem
(barraeinespHT, 1, 0);
            Toolbar_DimItem
(barraeinespHT, 3, 0);
            SetCursorAttribute
(panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_PH, 1,
ATTR_CURSOR_ENABLED, 1);
            SetCursorAttribute
(panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_PH, 2,
ATTR_CURSOR_ENABLED, 1);
            SetCursorAttribute
(panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_PH, 3,
ATTR_CURSOR_ENABLED, 1);
            Toolbar_DimItem
(barraeinespHT, 7, 0);
            Toolbar_DimItem
(barraeinespHT, 9, 0);
            SetCursorAttribute
(panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_T, 1,
ATTR_CURSOR_ENABLED, 1);
            SetCursorAttribute
(panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_T, 2,
ATTR_CURSOR_ENABLED, 1);
            SetCursorAttribute
(panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_T, 3,
ATTR_CURSOR_ENABLED, 1);
        }
        in=0;
        FmtFile(od, "%s<%i\t %ft %ft %ft %i\t %i\t
%s\t %s\t %s\n", temps, matriu, matriu2, matriu3, bomba,
valvula, data, hora, tempsstring);
    }
    if (iod<3000)
    {
        odhistoric[iod]=matriu;
        iod++;
    }
    if (iod==3000)
    {
        for (iod2=0;iod2<2999;++iod2)
        {
            odhistoric[iod2]=odhistoric[iod2+1];
        }
        odhistoric[2999]=matriu;
    }
}

void AccionsRegressio (void)
{
    if (!lestatp)
    {
        if
        (((tresmesura<=0)||matriu<minimod)&&(bomba==0))
        {
            SetCtrlVal
(panellprincipal, PANELLPRI_NUMERIC_RESMESURA,
0);
            tresmesura=1;
            bomba=1;
        }
    }
}

valvula=0;
outp(BASE+1, 1);
SetCtrlVal
(panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_BOMBA, TRUE);
SetCtrlVal
(panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_VALVULA, FALSE);
if (i>1)
{
    ia=i-punts;
    if (i<(2*punts))
    {
        punts=0;
        ia=i;
        condpunts=TRUE;
    }
    for
    (i=0;i<ia;i++)
    {
        tempsb[i]=tempsb[i+punts];
        odissoltb[i]=odissoltb[i+punts];
    }
    sumx=0,sumy=0,sumxx=0,sumxy=0,SSR=0,SST
=0;
    for
    (i=0;i<ia;i++)
    {
        sumx=sumx+tempsb[i];
        sumy=sumy+odissoltb[i];
    }
    mitjax=sumx/ia;
    mitjay=sumy/ia;
    for
    (i=0;i<ia;i++)
    {
        sumxy=sumxy+(tempsb[i]-mitjax)*(odissoltb[i]-
mitjay);
        sumxx=sumxx+(tempsb[i]-mitjax)*(tempsb[i]-
mitjax);
    }
    a=sumxy/sumxx;
    b=mitjay-
a*mitjax;
    for
    (i=0;i<ia;i++)
    {
        ypred=a*tempsb[i]+b;
        SSR=SSR+(ypred-mitjay)*(ypred-mitjay);
        SST=SST+(odissoltb[i]-mitjay)*(odissoltb[i]-
mitjay);
    }
    R2=SSR/SST;
}

```



```

        SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_RESMESURA, tresmesura);
        tempsb[i]=temps;
        odissoltb[i]=matriu;
        i++;
    }
}

void MonitoritzarDades (void)
{
    PlotStripChart (panellprincipal,
PANELLPRI_STRIPCHART_OD, &matriu, 1, 0, 0,
VAL_DOUBLE);
    PlotStripChart (panellOD,
PANELLOD_STRIPCHART_OD, &matriu, 1, 0, 0,
VAL_DOUBLE);
    SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TEXTMSG_TEMPSFI, tempsstring);
    SetCtrlVal (panellOD,
PANELLOD_TEXTMSG_TEMPSFI, tempsstring);
    if (temps>=3000)
    {
        SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TEXTMSG_TEMPSINI, tempsstringini);
        SetCtrlVal (panellOD,
PANELLOD_TEXTMSG_TEMPSINI, tempsstringini);
    }
    SetCtrlVal (panellprincipal, PANELLPRI_NUMERIC_OD,
matriu);
    Fmt(odstring, "%s<%f%s", matriu, "_mg/L");
    Toolbar_GetCtrlFromDescription (barraeinesod, "OD",
&panel2, &control2);
    SetCtrlVal (panel2, control2, odstring);
    if (!estap)
    {
        SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_PH, matriu2);
        SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_T, matriu3);
        j++;
        if (j>=20000) //Més o menys 1MB!!!
        {
            jj++;
            CloseFile (od);
            Fmt (arxiu2, "%s<%sOD%i.dat",
arxiu,jj);
            MakePathname (cami, arxiu2, arxiuf);
            od=OpenFile (arxiuf,
VAL_WRITE_ONLY, VAL_TRUNCATE, VAL_ASCII);
            FmtFile(od, "%s<temps OD
pH temperatura bomba
vàlvula data hora
dia/hora/min/seg'n");
            j=0;
        }
    }

void fuinici (void)
{
    directori=DirSelectPopup ("c:", "Selecciona el directori on
gravar els arxius de dades", 1, 1, cami);
    if (directori)
    {
        PromptPopup ("Noms arxiu dades", "Entra el
nom de l'arxiu de dades (sense extensió)", arxiu, 64);
        Fmt (arxiu2, "%s<%sOD.dat", arxiu);
        MakePathname (cami, arxiu2, arxiuf);
        od=OpenFile (arxiuf, VAL_WRITE_ONLY,
VAL_TRUNCATE, VAL_ASCII);
        Fmt (arxiu2, "%s<%sOUR.dat", arxiu);
        MakePathname (cami, arxiu2, arxiuf);
        od2=OpenFile (arxiuf, VAL_WRITE_ONLY,
VAL_TRUNCATE, VAL_ASCII);
        Fmt (arxiu2, "%s<%sPH.dat", arxiu);
        MakePathname (cami, arxiu2, arxiuf);
        pha=OpenFile (arxiuf, VAL_WRITE_ONLY,
VAL_TRUNCATE, VAL_ASCII);
        Fmt (arxiu2, "%s<%sT.dat", arxiu);
        MakePathname (cami, arxiu2, arxiuf);
        ta=OpenFile (arxiuf, VAL_WRITE_ONLY,
VAL_TRUNCATE, VAL_ASCII);
        if ((od>0)&&(od2>0))
        {
            FmtFile(od, "%s<temps OD
pH temperatura bomba
vàlvula data hora
dia/hora/min/seg'n");
            FmtFile(od2, "%s<temps_inicial
temps_final temps_mig OUR
R2 punts data hora
dia/hora/min/seg'n");
            FmtFile(pha, "%s<temps_mig
pH_mig\n");
            FmtFile(ta, "%s<temps_mig
temperatura_mitja\n");
            GetCtrlVal (panellparametres,
PANELLPAR_NUMERIC_ODMAX, &maximod);
            GetCtrlVal (panellparametres,
PANELLPAR_NUMERIC_ODMIN, &minimod);
            GetCtrlVal (panellparametres,
PANELLPAR_NUMERIC_BOMBA, &tempsbomba);
            tempsbomba--;
            GetCtrlVal (panellparametres,
PANELLPAR_NUMERIC_MESURA, &tempsmaxim);
            tempsmaxim--;
            GetCtrlVal (panellparametres,
PANELLPAR_NUMERIC_PUNTS, &punts);
            GetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_PAUSA, &estap);
            bomba=1;
            valvula=0;
            outp(BASE+1, 1);
            SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_BOMBA, TRUE);
            SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_VALVULA, FALSE);
            i=0,in=0,ih=0,iod=0;
            j=0,jj=0,inpht=0,inour=0;

            noutemps=0,velltemps=0,temptemps=0;
            tresbomba=1;
            tresmesura=1;
            SetCtrlAttribute (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_DALT, ATTR_DIMMED,0);
            SetCtrlAttribute (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_BAIX, ATTR_DIMMED,0);
            SetCtrlAttribute (panellOD,
PANELLOD_NUMERIC_DALT, ATTR_DIMMED,0);

```

```

        SetCtrlAttribute      (panellOD,
PANELLOD_NUMERIC_BAIX, ATTR_DIMMED,0);
        SetCtrlAttribute      (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_BOMBA,
ATTR_CTRL_MODE, VAL_INDICATOR);
        SetCtrlAttribute      (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_VALVULA,
ATTR_CTRL_MODE, VAL_INDICATOR);

        hSemafor=CreateSemaphore(NULL,1,1,NULL);
        tempst=GetTickCount();
        FlushInQ (com);
        CrearFil01();
        SetCtrlAttribute      (panellprincipal,
PANELLPRI_TIMER, ATTR_ENABLED, 1);
    }
}
if (!directori) SetCtrlVal      (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_INIFI, FALSE);
}

void fufi (void)
{
fin=ConfirmPopup("Missatge Respiròmetre","Això parerà
l'experiment! N'estàs segur?");
if (fin)
    {
        SetCtrlAttribute      (panellprincipal,
PANELLPRI_TIMER, ATTR_ENABLED, 0);
        bFiFil01=TRUE;
        hFil01=0;
        SetCtrlVal            (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_RESBOMBA, 0);
        SetCtrlVal            (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_RESMESURA, 0);
        SetCtrlVal            (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_OD, 0.0);
        SetCtrlVal            (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_PH, 0.0);
        SetCtrlVal            (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_T, 0.0);
        SetCtrlVal            (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_OUR, 0.0);
        SetCtrlVal            (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_R2, 0.0);
        ClearStripChart      (panellprincipal,
PANELLPRI_STRIPCHART_OD);
        ClearStripChart      (panellOD,
PANELLOD_STRIPCHART_OD);
        DefaultCtrl          (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_DALT);
        DefaultCtrl          (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_BAIX);
        SetCtrlAttribute      (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_DALT, ATTR_DIMMED,1);
        SetCtrlAttribute      (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_BAIX, ATTR_DIMMED,1);
        DefaultCtrl          (panellOD,
PANELLOD_NUMERIC_DALT);
        DefaultCtrl          (panellOD,
PANELLOD_NUMERIC_BAIX);
        SetCtrlAttribute      (panellOD,
PANELLOD_NUMERIC_DALT, ATTR_DIMMED,1);
        SetCtrlAttribute      (panellOD,
PANELLOD_NUMERIC_BAIX, ATTR_DIMMED,1);
        DeleteGraphPlot      (panellprincipal,
PANELLPRI_GRAPH_OUR,
VAL_IMMEDIATE_DRAW);
        DeleteGraphPlot      (panellpHT,
PANELLPHT_GRAPH_PH,
VAL_IMMEDIATE_DRAW);
        DeleteGraphPlot      (panellpHT,
PANELLPHT_GRAPH_T,
VAL_IMMEDIATE_DRAW);
        DeleteGraphPlot      (panellOUR,
PANELLOUR_GRAPH_OUR,
VAL_IMMEDIATE_DRAW);
        SetCtrlAttribute      (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_BOMBA,
ATTR_CTRL_MODE, VAL_HOT);
        SetCtrlAttribute      (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_VALVULA,
ATTR_CTRL_MODE, VAL_HOT);
        SetCtrlVal            (panellprincipal,
PANELLPRI_TEXTMSG_TEMPSFI, "");
        SetCtrlVal            (panellOD,
PANELLOD_TEXTMSG_TEMPSFI, "");
        SetCtrlVal            (panellprincipal,
PANELLPRI_TEXTMSG_TEMPSINI, "");
        SetCtrlVal            (panellOD,
PANELLOD_TEXTMSG_TEMPSINI, "");
        Toolbar_DimItem      (barraeinespHT, 1, 0);
        Toolbar_DimItem      (barraeinespHT, 3, 0);
        SetCursorAttribute    (panellpHT,
PANELLPHT_GRAPH_PH,
ATTR_CURSOR_ENABLED, 1);
        SetCursorAttribute    (panellpHT,
PANELLPHT_GRAPH_PH,
ATTR_CURSOR_ENABLED, 1);
        SetCursorAttribute    (panellpHT,
PANELLPHT_GRAPH_PH,
ATTR_CURSOR_ENABLED, 1);
        Toolbar_DimItem      (barraeinespHT, 7, 0);
        Toolbar_DimItem      (barraeinespHT, 9, 0);
        SetCursorAttribute    (panellpHT,
PANELLPHT_GRAPH_T,
ATTR_CURSOR_ENABLED, 1);
        SetCursorAttribute    (panellpHT,
PANELLPHT_GRAPH_T,
ATTR_CURSOR_ENABLED, 1);
        SetCursorAttribute    (panellpHT,
PANELLPHT_GRAPH_T,
ATTR_CURSOR_ENABLED, 1);
        Toolbar_DimItem      (barraeinesour, 1, 0);
        Toolbar_DimItem      (barraeinesour, 3, 0);
        SetCursorAttribute    (panellOUR,
PANELLOUR_GRAPH_OUR,
ATTR_CURSOR_ENABLED, 1);
        SetCursorAttribute    (panellOUR,
PANELLOUR_GRAPH_OUR,
ATTR_CURSOR_ENABLED, 1);
        SetCursorAttribute    (panellOUR,
PANELLOUR_GRAPH_OUR,
ATTR_CURSOR_ENABLED, 1);
        outp(BASE+1, 0);
        SetCtrlVal            (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_BOMBA, FALSE);
        SetCtrlVal            (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_VALVULA, FALSE);
        if (estap) SetCtrlVal      (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_PAUSA, FALSE);
    }
}

```

```

        if ((od>0)&&(od2>0))
        {
            CloseFile (od);
            CloseFile (od2);
        }
    }

void fusortir (void)
{
    sor=ConfirmPopup("Missatge Respiròmetre","Estàs segur
que vols sortir?");
    if (sor)
    {
        QuitUserInterface (0);
    }
}

void fupacon (void)
{
    GetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_INIFI, &estat);
    if (estat)
    {
        matriu=0;
        outp(BASE+1, 2);
        SetCtrlAttribute (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_BOMBA,
ATTR_CTRL_MODE, VAL_HOT);
        SetCtrlAttribute (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_VALVULA,
ATTR_CTRL_MODE, VAL_HOT);
        SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_BOMBA, FALSE);
        SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_VALVULA, TRUE);
        SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_RESBOMBA, 0);
        SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_RESMESURA, 0);
    }
}

void fupadescon (void)
{
    GetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_INIFI, &estat);
    if (estat)
    {
        FlushInQ (com);
        bomba=1;
        outp(BASE+1, 1);
        i=0;
        SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_BOMBA, TRUE);
        SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_VALVULA, FALSE);
        SetCtrlAttribute (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_BOMBA,
ATTR_CTRL_MODE, VAL_INDICATOR);
        SetCtrlAttribute (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_VALVULA,
ATTR_CTRL_MODE, VAL_INDICATOR);
    }
}

void fucon (void)
{
    GetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_INIFI, &estat);
    GetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_PAUSA, &estatp);
    if (!(estat)||(estatp))
    {
        outp(BASE+1, 1);
        SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_VALVULA, FALSE);
    }
}

void fudescon (void)
{
    GetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_INIFI, &estat);
    GetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_PAUSA, &estatp);
    if (!(estat)||(estatp))
    {
        outp(BASE+1, 0);
    }
}

void fuconv (void)
{
    GetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_INIFI, &estat);
    GetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_PAUSA, &estatp);
    if (!(estat)||(estatp))
    {
        outp(BASE+1, 2);
        SetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_BOMBA, FALSE);
    }
}

void fudesconv (void)
{
    GetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_INIFI, &estat);
    GetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_TOGGLEBUTTON_PAUSA, &estatp);
    if (!(estat)||(estatp))
    {
        outp(BASE+1, 0);
    }
}

void errorcom (void)
{
    Missatgeerror = GetRS232ErrorString(ReturnRS232Err());
    MessagePopup ("ERROR RS232", Missatgeerror);
}

void fuzoomod (void)
{
    //L'autoescalat no està permès en els stripcharts!!!
    GetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_DALT, &daltod);
    GetCtrlVal (panellprincipal,
PANELLPRI_NUMERIC_BAIX, &baixod);
    if (daltod>=(baixod+0.5))

```



```

        {
            SetAxisScalingMode      (panellprincipal,
PANELLPRI_STRIPCHART_OD, VAL_LEFT_YAXIS,
VAL_MANUAL, baixod, daltod);
            if (iod<3000)
            {
                PlotStripChart      (panellprincipal,
PANELLPRI_STRIPCHART_OD, odhistoric, iod, 0, 0,
VAL_DOUBLE);
            }
            if (iod==3000)
            {
                PlotStripChart      (panellprincipal,
PANELLPRI_STRIPCHART_OD, odhistoric, 3000, 0, 0,
VAL_DOUBLE);
            }
        }
    }
}

```

void fuzoomod2 (void)

```

{
//L'autoescalat no està permès en els stripcharts!!!
GetCtrlVal (panellOD, PANELLOD_NUMERIC_DALT,
&daltod2);
GetCtrlVal (panellOD, PANELLOD_NUMERIC_BAIX,
&baixod2);
if (daltod2>=(baixod2+0.5))
    {
        SetAxisScalingMode      (panellOD,
PANELLOD_STRIPCHART_OD, VAL_LEFT_YAXIS,
VAL_MANUAL, baixod2, daltod2);
        if (iod<3000)
        {
            PlotStripChart      (panellOD,
PANELLOD_STRIPCHART_OD, odhistoric, iod, 0, 0,
VAL_DOUBLE);
        }
        if (iod==3000)
        {
            PlotStripChart      (panellOD,
PANELLOD_STRIPCHART_OD, odhistoric, 3000, 0, 0,
VAL_DOUBLE);
        }
    }
}

```

int CVICALLBACK grafpht (int panel, int control, int event,

void *callbackData, int eventData1,

int eventData2)

```

{
    switch (event)
    {
        case
EVENT_LEFT_DOUBLE_CLICK:
            fugrafpht();
            break;
    }
    return 0;
}

```

int CVICALLBACK parametres (int panel, int control,

int event,

int eventData2)

```

{
    void *callbackData, int eventData1,

```

```

        switch (event)
        {
            case
EVENT_LEFT_DOUBLE_CLICK:
                fuparametres();
                break;
        }
        return 0;
    }
}

```

int CVICALLBACK grafour (int panel, int control, int event,

void *callbackData, int eventData1,

int eventData2)

```

{
    switch (event)
    {
        case
EVENT_LEFT_DOUBLE_CLICK:
            fugrafour();
            break;
    }
    return 0;
}

```

int CVICALLBACK grafod (int panel, int control, int event,

void *callbackData, int eventData1,

int eventData2)

```

{
    switch (event)
    {
        case
EVENT_LEFT_DOUBLE_CLICK:
            fugrafod();
            break;
    }
    return 0;
}

```

int CVICALLBACK zoomonpHTph (int panel, int control, int event,

void *callbackData, int eventData1,

int eventData2)

```

{
double x,y,x2,y2,tp;
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            GetAxisScalingMode
(panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_PH, VAL_XAXIS, 0,
&xmin2, &xmax2);
            GetGraphCursor
(panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_PH, 1, &x, &y);
            GetGraphCursor
(panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_PH, 2, &x2, &y2);
            if (x>x2)
            {
                tp=x;
                x=x2;
                x2=tp;
            }
            if (y>y2)
            {
                tp=y;
                y=y2;

```

```

        y2=tp;
        }
        SetAxisScalingMode
        (panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_PH, VAL_XAXIS,
        VAL_MANUAL, x, x2);
        SetAxisScalingMode
        (panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_PH,
        VAL_LEFT_YAXIS, VAL_MANUAL, y, y2);
        break;
    }
    return 0;
}

```

```

int CVICALLBACK zoomoffpHTph (int panel, int control, int event, void *callbackData, int eventData1, int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            SetAxisScalingMode
            (panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_PH, VAL_XAXIS,
            VAL_MANUAL, xmin2, xmax2);
            SetAxisScalingMode
            (panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_PH,
            VAL_LEFT_YAXIS, VAL_MANUAL, 0, 14);
            //Tornem a activar
            l'autoescalat
            SetAxisScalingMode
            (panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_PH, VAL_XAXIS,
            VAL_AUTOSCALE, 0.0,0.0);
            break;
    }
    return 0;
}

```

```

int CVICALLBACK zoomonpHTt (int panel, int control, int event, void *callbackData, int eventData1, int eventData2)
{
    double x,y,x2,y2,tp;
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            GetAxisScalingMode
            (panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_T, VAL_XAXIS, 0,
            &xmin3, &xmax3);
            GetAxisScalingMode
            (panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_T,
            VAL_LEFT_YAXIS, 0, &ymin3, &ymin3);
            GetGraphCursor
            (panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_T, 1, &x, &y);
            GetGraphCursor
            (panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_T, 2, &x2, &y2);
            if (x>x2)
            {
                tp=x;
                x=x2;
                x2=tp;
            }
            if (y>y2)
            {
                tp=y;

```

```

        y=y2;
        y2=tp;
        }
        SetAxisScalingMode
        (panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_T, VAL_XAXIS,
        VAL_MANUAL, x, x2);
        SetAxisScalingMode
        (panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_T,
        VAL_LEFT_YAXIS, VAL_MANUAL, y, y2);
        break;
    }
    return 0;
}

```

```

int CVICALLBACK zoomoffpHTt (int panel, int control, int event, void *callbackData, int eventData1, int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            SetAxisScalingMode
            (panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_T, VAL_XAXIS,
            VAL_MANUAL, xmin3, xmax3);
            SetAxisScalingMode
            (panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_T,
            VAL_LEFT_YAXIS, VAL_MANUAL, ymin3, ymin3);
            //Tornem a activar
            l'autoescalat
            SetAxisScalingMode
            (panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_T, VAL_XAXIS,
            VAL_AUTOSCALE, 0.0,0.0);
            SetAxisScalingMode
            (panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_T,
            VAL_LEFT_YAXIS, VAL_AUTOSCALE, 0.0, 0.0);
            break;
    }
    return 0;
}

```

```

int CVICALLBACK sortirpHT (int panel, int control, int event, void *callbackData, int eventData1, int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            HidePanel(panellpHT);
            SetAxisScalingMode
            (panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_PH, VAL_XAXIS,
            VAL_AUTOSCALE, 0.0,0.0);
            SetAxisScalingMode
            (panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_T, VAL_XAXIS,
            VAL_AUTOSCALE, 0.0,0.0);
            SetAxisScalingMode
            (panellpHT, PANELLPHT_GRAPH_T,
            VAL_LEFT_YAXIS, VAL_AUTOSCALE, 0.0, 0.0);
            break;
    }
    return 0;
}

```

```

int CVICALLBACK sortirparametres (int panel, int control, int event,

```

```

        void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:

            HidePanel(panellparametres);
            break;

        return 0;
    }
}

```

```

int CVICALLBACK zoomonour (int panel, int control,
int event,
        void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    double x,y,x2,y2,tp;
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            GetAxisScalingMode
            (panellOUR, PANELLOUR_GRAPH_OUR, VAL_XAXIS,
            0, &xmin, &xmax);

            GetAxisScalingMode
            (panellOUR, PANELLOUR_GRAPH_OUR,
            VAL_LEFT_YAXIS, 0, &ymin, &ymax);
            GetGraphCursor
            (panellOUR, PANELLOUR_GRAPH_OUR, 1, &x, &y);
            GetGraphCursor
            (panellOUR, PANELLOUR_GRAPH_OUR, 2, &x2, &y2);
            if (x>x2)
            {
                tp=x;
                x=x2;
                x2=tp;
            }
            if (y>y2)
            {
                tp=y;
                y=y2;
                y2=tp;
            }

            SetAxisScalingMode
            (panellOUR, PANELLOUR_GRAPH_OUR, VAL_XAXIS,
            VAL_MANUAL, x, x2);

            SetAxisScalingMode
            (panellOUR, PANELLOUR_GRAPH_OUR,
            VAL_LEFT_YAXIS, VAL_MANUAL, y, y2);
            break;
        }
        return 0;
    }
}

```

```

int CVICALLBACK zoomoffour (int panel, int control,
int event,
        void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            SetAxisScalingMode
            (panellOUR, PANELLOUR_GRAPH_OUR, VAL_XAXIS,
            VAL_MANUAL, xmin, xmax);

```

```

            SetAxisScalingMode
            (panellOUR, PANELLOUR_GRAPH_OUR,
            VAL_LEFT_YAXIS, VAL_MANUAL, ymin, ymax);
            //Tornem a activar
            l'autoescalat

            SetAxisScalingMode
            (panellOUR, PANELLOUR_GRAPH_OUR, VAL_XAXIS,
            VAL_AUTOSCALE, 0.0,0.0);

            SetAxisScalingMode
            (panellOUR, PANELLOUR_GRAPH_OUR,
            VAL_LEFT_YAXIS, VAL_AUTOSCALE, 0.0, 0.0);
            break;
        }
        return 0;
    }
}

```

```

int CVICALLBACK sortirour (int panel, int control, int
event,
        void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            HidePanel(panellOUR);
            SetAxisScalingMode
            (panellOUR, PANELLOUR_GRAPH_OUR, VAL_XAXIS,
            VAL_AUTOSCALE, 0.0,0.0);

            SetAxisScalingMode
            (panellOUR, PANELLOUR_GRAPH_OUR,
            VAL_LEFT_YAXIS, VAL_AUTOSCALE, 0.0, 0.0);
            break;
        }
        return 0;
    }
}

```

```

int CVICALLBACK sortirod (int panel, int control, int
event,
        void *callbackData, int eventData1,
int eventData2)
{
    switch (event)
    {
        case EVENT_COMMIT:
            HidePanel(panellOD);
            break;
        }
        return 0;
    }
}

```

```

void fugrapht (void)
{
    DisplayPanel(panellpHT);
}

```

```

void fuparametres (void)
{
    DisplayPanel(panellparametres);
}

```

```

void fugrafour (void)
{
    DisplayPanel(panellOUR);
}

```

```

void fugrafod (void)
{
DisplayPanel(panellOD);
}

int CVICALLBACK fipanelpHT (int panel, int event,
void *callbackData,
int eventData1, int eventData2)
{
switch (event)
{
case EVENT_CLOSE:
HidePanel(panellOD);
break;
}
return 0;
}

int CVICALLBACK fipanelparametres (int panel, int
event, void *callbackData,
int eventData1, int eventData2)
{
switch (event)
{
case EVENT_CLOSE:

HidePanel(panellparametres);
break;
}
return 0;
}

int CVICALLBACK fipanelour (int panel, int event,
void *callbackData,
int eventData1, int eventData2)
{
switch (event)
{
case EVENT_CLOSE:
HidePanel(panellOUR);
SetAxisScalingMode
(panelOUR, PANELLOUR_GRAPH_OUR, VAL_XAXIS,
VAL_AUTOSCALE, 0.0,0.0);
SetAxisScalingMode
(panelOUR, PANELLOUR_GRAPH_OUR,
VAL_LEFT_YAXIS, VAL_AUTOSCALE, 0.0, 0.0);
break;
}
return 0;
}

int CVICALLBACK fipanelod (int panel, int event, void
*callbackData,
int eventData1, int eventData2)
{
switch (event)
{

```

Per crear el programa de respirometries instantànies s'ha utilitzat el programa Delphi, que combina eines visuals amb llenguatge Pascal.

Els projectes en Delphi s'estructuren en unitats, que ajuden a tenir els procediments ordenats. En el nostre cas les unitats que tenim són les següents.

- Unit Main: Conté les constants i variables generals utilitzades en les altres unitats (cada unitat en pot tenir més). És la que marca l'ordre en què s'han d'establir els processos; els que són més complicats es presenten en altres unitats i són executats a partir d'aquesta unitat principal.

- 1- Inicialitza totes les variables
- 2- Adquireix les dades
- 3- Presenta les dades
- 4- Actualitza les gràfiques
- 5- Arxiva les dades

- Unit Placa: Actua sobre la placa per tal d'adquirir les dades. Cada 2 segons pren una dada. Conté les rectes de calibració que permeten passar els volts obtinguts a valors d'oxigen.

- Unit Driver: Conté les funcions per poder utilitzar la placa.

-Unit arxius: Conté el procediment que permet arxivar les dades. A mesura que es van adquirint les dades es van emmagatzemant i cada 24 hores es tanca un arxiu amb totes les dades obtingudes i se'n crea un altre per les dades del dia següent. Aquest arxiu és de tipus text.

A continuació es presenta el codi font del programa creat.

```

unit main;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics,
  Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, ExtCtrls, TeEngine, Series, TeeProcs, Chart,
  Menus, arxius, AMAdvLed;

type
  Treactors = class(TForm)
    Timer1: TTimer;
    MainMenu1: TMainMenu;
    Procs1: TMenuItem;
    iniciar1: TMenuItem;
    Finalitzar1: TMenuItem;
    Timer2: TTimer;
    alarma: TTimer;
    Timer4: TTimer;
    leds: TTimer;

    Chart1: TChart;
    Series1: TLineSeries;
    LineSeries1: TLineSeries;

    Chart2: TChart;
    LineSeries2: TLineSeries;

    Chart3: TChart;
    GroupBox1: TGroupBox;
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Label3: TLabel;
    Panel1: TPanel;
    Panel2: TPanel;
    Panel3: TPanel;

    Panel8: TPanel;
    GroupBox3: TGroupBox;
    Label8: TLabel;
    Label9: TLabel;
    Label10: TLabel;
    Panel9: TPanel;
    Panel10: TPanel;
    Panel11: TPanel;
    AMAdvLed1: TAMAdvLed;
    AMAdvLed2: TAMAdvLed;
    AMAdvLed3: TAMAdvLed;
    procedure Timer1Timer(Sender: TObject);
    procedure iniciar1Click(Sender: TObject);
    procedure Finalitzar1Click(Sender: TObject);
    procedure alarmaTimer(Sender: TObject);
    procedure Timer4Timer(Sender: TObject);
    procedure ledsTimer(Sender: TObject);
    procedure AMAdvLed3Click(Sender: TObject);
    procedure Chart1Db1Click(Sender: TObject);
    procedure Chart2Db1Click(Sender: TObject);
    procedure Chart3Db1Click(Sender: TObject);

  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;

{function Temps_actual(var HorD:double):double;}

var
  reactors: Treactors;

rellotgedies,rellotgehores,rellotgeminuts,rellotgesegonsenter
:real;
  rellotgesegons:real;

implementation

{$R *.DFM}
uses variables,placa;

{-----}
}

function Temps_actual(var HorD:double):double;

{minuts}
var
  Hores,minuts,segons,seg1000:word;
  MinD,SegD,Seg1000D,Temps_actual_seg:Double;

begin
  HorD:=time;
  Decodetime(HorD,Hores,Minuts,Segons,seg1000);
  HorD:=hores; MinD:=Minuts; SegD:=Segons;
  Seg1000D:=seg1000;
  Temps_actual_seg:=HorD*3600+MinD*60+SegD+Seg100
  0D/1000;
  Temps_actual:=(Temps_actual_seg/60);
end;
{-----}
}

Procedure inicialitzacio;
begin
  mesura[0].OD1:=0;
  mesura[0].OD2:=0;
  mesura[0].OD3:=0;
  consigna:=0;
  reactors.amadvled1.LedOn:=true;
  reactors.amadvled2.LedOn:=true;
  reactors.amadvled3.LedOn:=true;
  reactors.alarma.enabled:=false;
  engany:=0;
end;

{-----}
}

procedure Treactors.Timer1Timer(Sender: TObject);
begin
  adquirir_dadesPCLs;
  { if (mesura[0].OD1=0) and (mesura[0].OD2=0) and
  (mesura[0].RedOx=-500)
  then
    exit
  else
    begin }
  display_valors;
  actualitza_grafiques;
  arxivar_dades_mesura;
end;

```

```

{-----
}
procedure adquirir_dadesPCLs;
begin
  mesura[0].OD1:=pcl812AD_IN(canal_OD1);
  mesura[0].OD2:=pcl812AD_IN(canal_OD2);
  mesura[0].OD3:=pcl812AD_IN(canal_OD3);

  temps_mesura:=temps_actual(hor2);
  if (hor1=23) and (hor2=0) then
  temps_mesura:=temps_mesura+1440;
  dif_temps:=temps_mesura-temps_inici;
  mesura[0].temps_acumulat_total:=mesura[0].temps_acumulat_total+dif_temps;
  mesura[0].data:=datetimetoStr(now);
  if (hor1=23) and (hor2=0) then temps_inici:=temps_mesura-1440
  else
  temps_inici:=temps_mesura;
  hor1:=hor2;

end;

{-----
}
procedure display_valors;
begin

reactors.Panel1.Caption:=FloatToStrF(mesura[0].OD1,ffFixed,6,2);

reactors.Panel2.Caption:=FloatToStrF(mesura[0].OD2,ffFixed,6,2);

reactors.Panel3.Caption:=FloatToStrF(mesura[0].OD3,ffFixed,6,2);

{el trunc és per passar de real a enter}
{int agafa la part entera i frac la part decimal}

relotgheores:=int(mesura[0].temps_acumulat_total/60);
relotgeminuts:=int(frac(mesura[0].temps_acumulat_total/60)*60);
relotgesegons:=int(frac(frac((mesura[0].temps_acumulat_total/60)*60)*60));

  reactors.panel9.caption:=floattostr(relotgesegons);
  reactors.Panel10.Caption:=floattostr(relotgheores);
  reactors.Panel11.Caption:=floattostr(relotgeminuts);

end;
{-----
}

procedure actualitza_grafiques;
begin

reactors.Series1.addXY(mesura[0].temps_acumulat_total,mesura[0].OD1,"cnavy");

reactors.LineSeries1.AddXY(mesura[0].temps_acumulat_total,mesura[0].OD2,"cnavy");

reactors.Lineseries2.AddXY(mesura[0].temps_acumulat_total,mesura[0].OD3,"cnavy");

  if reactors.Series1.xvalues.count>17280 then
  reactors.series1.Delete(0);
  if reactors.LineSeries1.xvalues.count>17280 then
  reactors.lineseries1.Delete(0);
  if reactors.Lineseries2.xvalues.count>17280 then
  reactors.lineseries2.Delete(0);

end;

{-----
}
{ menú }

procedure Treactors.iniciar1Click(Sender: TObject);
begin

  Reactors.Iniciar1.Enabled:=false;
  Reactors.Finalitzar1.Enabled:=true;
  inicialitzacio;
  Reactors.Timer1.Enabled:=true;
  reactors.timer2.enabled:=true;
  temps_inici:=temps_actual(hor1);
  reactors.leds.enabled:=true;
  reactors.onactivate:=amadvled3click;

end;
{-----
}

procedure Treactors.Finalitzar1Click(Sender: TObject);
begin
  Reactors.Timer1.Enabled:=false;
  Reactors.Finalitzar1.Enabled:=false;
  Reactors.Iniciar1.Enabled:=true;
  Reactors.alarma.enabled:=false;
  Reactors.timer2.enabled:=false;
  reactors.timer4.enabled:=false;
  reactors.leds.enabled:=false;
end;

{-----
}

{ alarmes }

procedure Treactors.alarmaTimer(Sender: TObject);
begin

  if mesura[0].OD1<2 then reactors.amadvled1.Ledon:=false;

  if mesura[0].OD2<2 then reactors.amadvled2.Ledon:=false;
  if mesura[0].OD3<2 then reactors.amadvled3.Ledon:=false;

end;

procedure Treactors.Timer4Timer(Sender: TObject);
begin
  reactors.amadvled1.Ledon:=true;
  reactors.amadvled2.Ledon:=true;
  reactors.amadvled3.Ledon:=true;
end;

procedure Treactors.ledsTimer(Sender: TObject);
begin

```

```

if (mesura[0].OD1<2) or
(mesura[0].OD2<2) or
(mesura[0].OD3<2)

then

reactors.alarma.enabled:=true;
reactors.timer4.enabled:=true;

end;
{-----}
--}

procedure Treactors.AMAdvLed3Click(Sender:
TObject);
begin

engany:=engany+1
end;

-----

{-----amplia gràfics-----}

procedure Treactors.Chart1DbClick(Sender: TObject);

begin
if amplia1 then
begin
chart1.bringtofront;
with chart1 do
begin
align:=alclient;
end;
amplia1:=false;
end
else
begin
with chart1 do
begin
align:=alnone;
end;
chart1.width:=350;
chart1.height:=250;
chart1.Left:=28;
chart1.top:=8;
chart1.marginbottom:=4;

amplia1:=true;

end;
end;

procedure Treactors.Chart2DbClick(Sender: TObject);
begin
if amplia2 then
begin
with chart2 do
begin
align:=alclient;
end;
chart2.bringtofront;

amplia2:=false;

end;

procedure Treactors.Chart3DbClick(Sender: TObject);
begin
if amplia3 then
begin
chart3.bringtofront;
with chart3 do
begin
align:=alclient;
end;
chart3.marginbottom:=4;

amplia3:=false;
end
else
begin
with chart3 do
begin
align:=alnone;
end;

chart3.width:=350;
chart3.height:=250;
chart3.Left:=28;
chart3.top:=260;
chart3.marginbottom:=4;

amplia3:=true;

end;
end;

end.

-----
-----
----
unit arxius;

interface
end
else
begin
with chart2 do
begin
align:=alnone;
end;
chart2.width:=350;
chart2.height:=250;
chart2.Left:=400;
chart2.top:=8;
chart2.marginbottom:=4;

amplia2:=true;

end;

end;

procedure Treactors.Chart3DbClick(Sender: TObject);
begin
if amplia3 then
begin
chart3.bringtofront;
with chart3 do
begin
align:=alclient;
end;
chart3.marginbottom:=4;

amplia3:=false;
end
else
begin
with chart3 do
begin
align:=alnone;
end;

chart3.width:=350;
chart3.height:=250;
chart3.Left:=28;
chart3.top:=260;
chart3.marginbottom:=4;

amplia3:=true;

end;
end;

end.

-----
-----
----
unit arxius;

interface

```



```

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics,
  Controls, Forms, Dialogs,
  variableslluis, StdCtrls;

procedure arxivar_dades_mesura;

implementation

uses mainlluis;

{-----
-}

procedure arxivar_dades_mesura;
var
  hora_tancar:TDateTime;
  hort,mint,sect,msect,anyt,mest,diat:word;

begin
  if FileExists(cami_dades+'tmp.txt')
  then
    begin
      Assignfile (ArxiuF,cami_dades+'tmp.txt');
      append(ArxiuF);

      writeln(ArxiuF,FloatToStrF(mesura[0],temps_acumulat_total,
      ffFixed,8,2),#9,FloatToStrF(mesura[0].OD1,ffFixed,4,2),#9,
      FloatToStrF(mesura[0].OD2,ffFixed,4,2),#9,FloatToStrF(mesura[0].OD3,ffFixed,4,2),#9,
      mesura[0].data);
      flush(ArxiuF);
      CloseFile(ArxiuF);

    end
  else
    begin
      Assignfile (ArxiuF,cami_dades+'tmp.txt');
      Rewrite(ArxiuF);

      writeln(ArxiuF,'temps_acumulat',#9,'OD1(ppm)',#9,'OD2(ppm)',#9,'OD3',#9,'data');

      writeln(ArxiuF,FloatToStrF(mesura[0],temps_acumulat_total,
      ffFixed,8,2),#9,FloatToStrF(mesura[0].OD1,ffFixed,4,2),#9,
      FloatToStrF(mesura[0].OD2,ffFixed,4,2),#9,FloatToStrF(mesura[0].OD3,ffFixed,4,2),#9,
      mesura[0].data);
      CloseFile(ArxiuF);
    end;

  hora_tancar:=Now;
  decodetime(hora_tancar, hort, mint, sect, msect);

  {--a les 12 tanca l'arxiu de dades i en crea un altre----}

  if (hort=0) and (mint<=2)then
    begin
      decodedate(hora_tancar,anyt,mest,diat);
      if not renamefile(cami_dades+'tmp.txt',
      cam_i_dades+IntToStr(diat)+'_'+IntToStr(mest)+'_'+IntToStr
      (anyt)+'_txt')then
        exit;
      end;
    end;

end.

```

```

exit;
end;
end;

end.

-----

-----

-----

unit placa;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics,
  Controls, Forms, Dialogs,
  Variables, main, StdCtrls;

function pcl812AD_IN(canal_AD:integer):double;

implementation

uses Driver;

-----

function pcl812AD_IN(canal_AD:integer):double;

var
  valor,low_byte,high_byte,i:integer;
  sum:longint;
  lectura_v,lectura_percentatge,lectura:double;

begin
  vbOut(base_pcl812+10,canal_AD);
  sum:=0;
  for i:=1 to 5000 do
    begin
      vbOut(base_pcl812+12,0);
      repeat
        high_byte:=vbinp(base_pcl812+5);
        until (high_byte<16);
        low_byte:=vbinp(base_pcl812+4);
        valor:=(high_byte shl 8) or (255 and low_byte);
        sum:=sum+valor
      end;

      lectura_v:=-5+10*(sum/5000/4095); {lectura V}
      lectura_v:=abs(lectura_v);

      { lectura percentatge:=
      (((V*1000 (mV))/R (ohms))- 4mA)/16mA (diferencia
      20-4) *100 (%) }

      {equació de calibració y:=a+bx}
      if canal_AD=canal_OD1 then
        begin
          lectura:=lectura_v;

```

```
pcl812AD_IN:=10*lectura;  
end;
```

```
if canal_AD=canal_OD2 then  
begin  
lectura:=lectura_v;  
pcl812AD_IN:=10*lectura;  
end;
```

```
if canal_AD=canal_OD3 then  
begin  
lectura:=lectura_v;  
pcl812AD_IN:=10*lectura;  
end;
```

```
end;
```

```
end.
```

```
-----  
-----
```

unit Driver;

```
interface  
Uses Windows;
```

```
Procedure vbOut(nPort:integer;nData:integer); stdcall;  
Procedure vbOutw(nPort:integer;nData:integer); stdcall;  
Function vbInp(nPort:integer):integer; stdcall;  
Function vbInpw(nPort:integer):integer; stdcall;
```

implementation

```
Procedure vbOut; external 'Win95io.dll'  
Procedure vbOutw; external 'Win95io.dll'  
Function vbInp; external 'Win95io.dll'  
Function vbInpw; external 'Win95io.dll'
```

```
end.
```

