



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

**DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA
Y BIOINGENIERÍA**

**"Variabilidad espacio-temporal de los
parámetros cinéticos en procesos de
tratamiento de aguas residuales"**

T E S I S

que presenta

VÍCTOR GERMÁN RODRÍGUEZ GARCÍA

para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

EN LA ESPECIALIDAD DE BIOTECNOLOGÍA

**Directores de la Tesis:
Dr. Frédéric Thalasso
Dr. Luc Dendooven**

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico para llevar a cabo el trabajo experimental y los estudios de maestría.

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, por permitirme formar parte de tan prestigiosa institución.

Al Departamento de Biotecnología y Bioingeniería de este mismo Centro, por facilitar las instalaciones, equipo, material, y cursos que me actualizaron en una amplia gama de temas.

Al Instituto Politécnico Nacional, por tercera ocasión, por forjar un Técnico Laboratorista Químico, un Ingeniero Biotecnólogo y ahora un Maestro en Ciencias, al servicio de la patria.

Al Sistema de Aguas de la Ciudad de México, por todas las facilidades para llevar a cabo la labor de campo en el presente trabajo.

A mi familia, por su inigualable apoyo y comprensión.

A la mejor generación de estudiantes de maestría que haya visto el departamento: Luis Fernando "*Eddyberto*" Castro, Ana "*abeja reina*" Leyva, Mónica "*choquito*" Lozada, Pablo "*el bebé*" Morales, Erika "*colombia*" Ochoa, Leobardo "*el lancharo*" Palma, Santiago "*Anaya*" Pérez, Sarita "*la comandanta*" Vera y Adriana "*mi ex-esposa*" Vázquez.

A los ingenieros Estefani Mendoza y Fernando Pérez, por su esfuerzo, determinación, interés en la investigación, pero sobre todo por darme la oportunidad de aportar a su formación como profesionistas.

Al M. en C. José Luis Cruz Jaramillo, y al Ing. Gustavo Alonso Miranda Villagómez, por alentarme e indicarme el camino correcto.

A los Doctores en Ciencias Miguel Vital Jácome y Gabriel Hernández Martínez, por su valioso apoyo en el desarrollo de este proyecto.

A mi comité tutorial, por aconsejar y guiarme para llevar a cabo este trabajo.

Al Dr. Frédéric Thalasso, por ser el jefe que siempre quise tener, por su tiempo, comprensión y dedicación.

*Dedicated to my 8-year-old-self.
We did it.*

CONTENIDO

Índice de Figuras y Tablas.....	iii
Abreviaturas y locuciones latinas empleadas en este documento	v
RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. JUSTIFICACIÓN.....	13
3. OBJETIVOS.....	15
4. MATERIAL Y MÉTODOS	17
5.1 Estrategia de Muestreo	17
5.2 Método microrrespirométrico de pulsos.....	18
5.3 Determinación de S y X.....	19
5.4 Determinación de C^* y $K_L a$	20
5.5 Interpretación de datos.....	20
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
6.1 Método respirométrico de pulsos	23
6.2 Variabilidad Temporal.....	28
6.2.1 Velocidad Máxima de Consumo de Oxígeno (OUR_{max}).....	29
6.2.2 Constante de Afinidad al Sustrato (K_S)	30
6.2.3 Rendimiento Celular ($Y_{X/S}$)	31
6.2.4. Velocidad Máxima Específica de Crecimiento (μ_{max}).....	32
6.3 Variabilidad Espacial.....	34
6.3.1 Velocidad Máxima de Consumo de Oxígeno (OUR_{max}).....	36

6.3.2 Constante de Afinidad al Sustrato (K_S)	36
6.3.3 Rendimiento Celular ($Y_{X/S}$)	37
6.3.4. Velocidad Máxima Específica de Crecimiento (μ_{max})	38
6.4. Análisis de Componente Principal	40
6.4.1. Variabilidad Temporal.....	40
6.4.2. Variabilidad Espacial.....	46
6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	53
7. BIBLIOGRAFÍA	57
Anexo 1. Modelo de Lodos Activados No. 1 (ASM1) en su forma matricial.....	63
Anexo 2. Parámetros reportados de tratamiento de aguas residuales en literatura.....	65
Anexo 3. Calendario de visitas realizadas a las PTAR de la Ciudad de México, durante el presente trabajo.....	69

Índice de Figuras y Tablas

Tabla 1.1. Modelos matemáticos empleados en la caracterización de bioprocesos.	3
Tabla 1.2. Intervalos de parámetros cinéticos reportados en la literatura para condiciones reales.	9
Tabla 5.1. PTAR seleccionadas. Adaptado de CONAGUA, 2015.	17
Tabla 5.2. Soluciones para respirometría.	19
Tabla 6.1. Muestreos efectuados para el presente trabajo.	35
Tabla 6.2. Agrupaciones de los experimentos, relaciones entre variables, y la influencia de las relaciones observadas en las características de las agrupaciones formadas en el análisis de componente principal de la Figura 6.12.	42
Tabla 6.3. Agrupaciones de los experimentos, relaciones entre variables, y la influencia de las relaciones observadas en las características de las agrupaciones formadas en el análisis de componente principal de la Figura 6.13.	48
Figura 1.1. Esquema general del tren de tratamiento en una PTAR.	2
Figura 1.2. Ejemplo de un respirograma, en concentración de OD	6
Figura 1.3. Ejemplo de un respirograma, en velocidad de consumo de oxígeno (OUR), con puntos equivalentes al respirograma en concentración de OD (Figura 1.2).	7
Figura 5.1. Puntos de muestreo en un tren de tratamiento.	18
Figura 6.1. Primeros respirogramas	25
Figura 6.2. Valores obtenidos de <i>OUR</i> (línea punteada) y línea de tendencia empleada para estimar <i>OUR_{max}'</i> (línea continua)	26
Figura 6.3. Datos obtenidos (A) y regresión lineal con la ecuación de Hanes-Woolf (B) del experimento de microrrespirometría, con muestras de la visita 10 a la PTAR Chapultepec.	27
Figura 6.4. Valores determinados de <i>OUR_{max}</i> (A) y su dispersión en una gráfica de caja y bigotes (B).	29
Figura 6.5. Valores determinados de <i>K_S</i> (A) y su dispersión en una gráfica de caja y bigotes (B).	30

Figura 6.6. Valores determinados de $Y_{X/S}$ (A) y su dispersión en una gráfica de caja y bigotes (B).....	31
Figura 6.7. Valores determinados de μ_{max} (A) y su dispersión en una gráfica de caja y bigotes (B).....	33
Figura 6.8. Valores determinados de OUR_{max} (A) y su dispersión en una gráfica de caja y bigotes (B) correspondientes al promedio de los valores determinados en todas las visitas a cada PTAR.....	36
Figura 6.9. Valores determinados de K_S (A) y su dispersión en una gráfica de caja y bigotes (B) correspondientes al promedio de los valores determinados en todas las visitas a cada PTAR.....	37
Figura 6.10. Valores determinados de $Y_{X/S}$ (A) y su dispersión en una gráfica de caja y bigotes (B) correspondientes al promedio de los valores determinados en todas las visitas a cada PTAR.....	38
Figura 6.11. Valores determinados de μ_{max} (A) y su dispersión en una gráfica de caja y bigotes (B) correspondientes al promedio de los valores determinados en todas las visitas a cada PTAR.....	39
Figura 6.12. Análisis de Componente Principal de OUR_{max}, K_S, X, S , el porcentaje de remoción biológica (%RB) y la temperatura de los experimentos (TB), de las caracterizaciones de las muestras obtenidas de la PTAR Chapultepec, a lo largo de este estudio.....	41
Figura 6.13. Análisis de Componente Principal de OUR_{max}, K_S, X, S , temperatura del experimento (TB) y porcentaje de remoción biológica (%RB).....	47

Abreviaturas y locuciones latinas empleadas en este documento

e.g. *exempli gratia* (“se proveen los ejemplos...”)

et al. *et alii* (“y colaboradores”)

etc. *et cetera* (“y el resto”)

i.e. *id est* (“en otras palabras...”)

in situ “en el lugar”

ASM Activated Sludge Model

CONAGUA Comisión Nacional del Agua

DQO Demanda química de oxígeno

IWA International Water Association

OD Oxígeno disuelto

PTAR Planta de tratamiento de aguas residuales

SACMEX Sistema de Aguas de la Ciudad de México

SEGOB Secretaría de Gobernación

UNDP United Nations Development Program

h hora

L litro

mg miligramo

RESUMEN

El tratamiento de aguas residuales es un elemento esencial de la protección al medio ambiente que se está desarrollando mundialmente, aunque en México esto ocurre en menor grado. La principal tecnología utilizada para el tratamiento de aguas residuales es el uso de "lodos activados," una comunidad microbiana compleja que entra en contacto con el agua residual, para degradar materia orgánica en presencia de oxígeno. El funcionamiento de una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) se basa en modelos, sofisticados en mayor o menor medida, que describen numéricamente el comportamiento de los lodos activados en presencia de un agua residual. El modelo más ampliamente utilizado es un modelo no estructurado y no segregado, llamado ASM1 simplificado, que incluye dos parámetros cinéticos (K_S y OUR_{max} o μ_{max}) y uno estequiométrico ($Y_{X/S}$).

Sin embargo, este modelo considera comúnmente valores promedio y aproximados de los parámetros cinéticos y estequiométricos, y los datos disponibles son escasos. Las condiciones experimentales con las que se obtuvieron estos datos hacen cuestionable la aplicabilidad de los parámetros reportados en plantas de tratamiento reales. En el presente trabajo, se desarrolló un protocolo de microrrespirometría, que permitió la determinación de los parámetros cinéticos y estequiométricos del modelo ASM1 simplificado, empleando lodos activados y agua residual real de una PTAR, *i.e.* elementos que se encuentran en un proceso real de tratamiento de aguas residuales. Este protocolo fue aplicado en diferentes PTAR de la Ciudad de México, para determinar la variabilidad temporal (una sola planta en varias fechas) y la variabilidad espacial (varias plantas). El protocolo desarrollado mostró ser una herramienta adecuada para la determinación de los parámetros del ASM1 simplificado. La capacidad de obtener resultados a pesar de las diversas condiciones de operación y ambientales permiten describir en el presente trabajo un método robusto y versátil.

ABSTRACT

Wastewater treatment is an essential element of environmental protection that is developed globally, although to a lesser degree in the Mexico. The main technology used for water treatment is the so-called "activated sludge" process, a complex microbial community (sludge) that is put in contact with wastewater to degrade contaminants in the presence of oxygen. The operation of a wastewater treatment plant (WWTP) is based on models of a varying degree of sophistication, that numerically describe the activated sludge behavior in the presence of wastewater. The most widely used model is an unstructured non-segregated model, the simplified ASM1 model, which includes two kinetic parameters (K_S and OUR_{max} or μ_{max}) and a stoichiometric parameter ($Y_{X/S}$).

This model, however, usually considers average and approximate values of the kinetic and stoichiometric parameters, and available data is scarce. Moreover, experimental conditions used to obtain this data bring concerns to parameter applicability in real, full-scaled WWTPs. In this work, a microrespirometry protocol was developed, which allowed the determination of simplified ASM1 parameters, using real WWTP sludge and wastewater, *i.e.* elements found in real wastewater treatment. This protocol was applied in different WWTPs in Mexico City, to determine temporal variability (a single plant at several dates) and spatial variability (several plants). The developed protocol showed to be an adequate tool for the determination of simplified ASM1 parameters. The observed protocol performance, despite the diverse operating and environmental conditions, allow to describe a robust and versatile method.

1. INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso vital y la disponibilidad del agua potable en el mundo está limitada. México es uno de los países que ha reconocido esta situación, por lo cual entre los objetivos pactados por México en la Cumbre para el Desarrollo Sostenible destaca el "asegurar el agua y saneamiento para todos, para un mundo sostenible" (UNDP, 2015). En México, el 75% del agua potable es empleada en agricultura, mientras que el 14% es destinado al abastecimiento público (CONAGUA, 2017). La importancia de los principales usos del agua potable, esto es, la agricultura y el consumo humano, resalta la necesidad de un uso responsable, al igual que de su reúso.

Las aguas residuales son los subproductos generados una vez que el agua potable ha sido utilizada por el ser humano. El aumento de la población, el alto grado de urbanización y el incremento en el número de zonas metropolitanas han propiciado una creciente demanda de agua, que en consecuencia genera un mayor volumen de aguas residuales. Las aguas residuales se pueden distinguir entre agua residual municipal y aguas residuales industriales. La primera es recolectada a través del sistema de alcantarillado municipal, y la segunda requiere de un tratamiento previo para ser vertida al mismo drenaje u otro cuerpo receptor (SEGOB, 2016). A pesar de reconocerse la importancia del tratamiento y reúso del agua, en el país, el tratamiento de aguas es todavía deficiente. En el año 2016 se trató un caudal total de cerca de $200 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en todo el país. De este caudal, se estima que $76 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ correspondieron al agua residual industrial tratada, o sea 28% del caudal generado. El caudal restante, correspondiente al agua residual municipal tratada, lo cual es apenas el 58% del caudal total generado de aguas residuales municipales en todo el país (CONAGUA, 2017).

Los niveles de tratamiento de agua residual se pueden clasificar en primario, secundario y avanzado. El nivel primario comprende operaciones como cribado, sedimentación y flotación, en tanto que el secundario hace uso de reacciones químicas o de la comunidad microbiana que existe en el agua residual para disminuir la carga orgánica. En el caso del tratamiento biológico, se hace uso de reactores biológicos, generalmente con aireación. La

comunidad microbiana desarrollada en este tipo de tratamiento se denomina lodos activados. El tratamiento mediante lodos activados es el más empleado en este país, aportando el 56% del caudal tratado (CONAGUA, 2017).

La combinación de niveles de tratamiento empleados para la producción de agua tratada se denomina tren de tratamiento. Una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) puede contener uno o varios trenes de tratamiento. La configuración más común, tanto en la Ciudad de México como en el mundo, se presenta en la Figura 1.1. Un tren de tratamiento tiene, por lo común, la siguiente secuencia: (i) las arenas y otros sólidos son retirados del afluente en el sedimentador primario; (ii) el afluente es bombeado al reactor biológico de manera continua, donde los lodos activados se desarrollan en presencia de aireación; (iii) el licor mixto del reactor biológico pasa a un sedimentador secundario, donde se separan los lodos para devolverlos al reactor, mientras que el agua clarificada se traslada a (iv) un tanque de desinfección, finalizando el tratamiento.

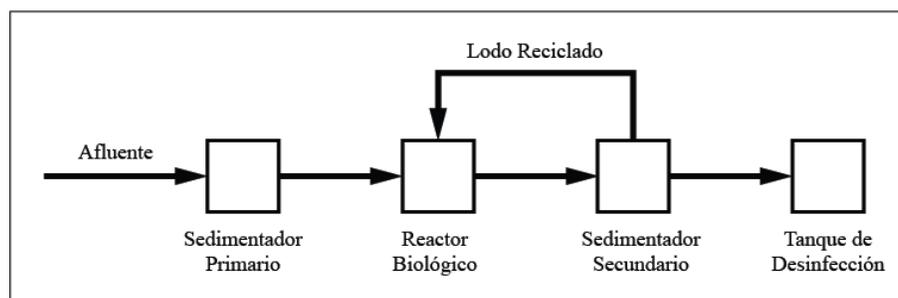


Figura 1.1. Esquema general del tren de tratamiento en una PTAR.

Como tal, el tratamiento de aguas residuales es un bioproceso, que depende de un gran número de parámetros y que puede ser descrito por un modelo cinético, para conocer la velocidad de la reacción biológica. Los modelos matemáticos pueden ser clasificados como modelos no estructurados y modelos estructurados (Tziampazis & Sambanis, 1994). En los modelos no estructurados, la comunidad microbiana se considera como un solo componente, generalmente con una composición química fija. Dentro de los modelos no estructurados, el modelo más utilizado para describir procesos microbianos es el modelo de Monod (Ecuación 1, Okpokwasili & Nweke, 2006, Zeng & Deckwer, 1995), derivado de la ecuación cinética la ecuación de Michaelis-Menten (1913), *i.e.* una ecuación de orden

mixto diseñada para describir la cinética enzimática. El modelo de Monod describe la relación entre velocidad específica de crecimiento (μ) y la concentración de sustrato, y ha sido la columna vertebral en el modelado microbiano en sistemas mixtos y puros.

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} \quad (1)$$

Donde:

μ es la velocidad específica de crecimiento microbiano; d^{-1}

μ_{max} es la velocidad máxima específica de crecimiento microbiano; d^{-1}

K_S es la constante de afinidad del cultivo para el sustrato; $g\ m^{-3}$

S es la concentración del sustrato que limita el crecimiento; $g\ m^{-3}$

Otros modelos se han desarrollado para considerar más aspectos de un bioproceso. La Tabla 1.1 enlista algunos de los modelos desarrollados para describir bioprocursos, así como sus características.

Tabla 1.1. Modelos matemáticos empleados en la caracterización de bioprocursos.

Ecuación	Referencia	Características
$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S}$	Monod, 1949	La velocidad específica de crecimiento está en función de la concentración de sustrato.
$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_X X + S}$	Contois, 1959	La concentración de biomasa tiene influencia sobre la velocidad específica de crecimiento
$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} e^{-\frac{S}{K_i}}$	Aiba y Hara, 1965	Existe una concentración de sustrato que ejerce un efecto inhibitorio en la biomasa, afectando μ .
$\mu = \mu_{max} e^{-K_i P}$	Aiba et al., 1968	Se considera la concentración e inhibición por el producto generado en el bioproceso.
$\mu = \mu_{max} \frac{S}{\frac{S^2}{K_i} + S + K_S}$	Andrews, 1968	Una concentración de sustrato tiene efecto sobre la velocidad específica de crecimiento. El modelo tiene la intención de considerar la fase <i>lag</i> .

En el campo del tratamiento de aguas residuales, los modelos más utilizados son los desarrollados por la IWA (International Water Association), denominados ASM (Activated Sludge Model). El primer modelo, y el más utilizado, es el modelo ASM1 (Henze *et al.*, 1987). Este modelo fue desarrollado por un grupo de expertos reunidos por la IWA, tras 15 años de desarrollar modelos por separado. Este modelo es un modelo no estructurado y no segregado, ampliamente basado en el modelo de Monod. El modelo ASM1 fue la base de numerosas extensiones y versiones ampliadas, que se denominaron ASM2d, ASM3, ASM3+BioP, ASM2d+TUD, New General y UCTPHO+, entre otras (Hauduc *et al.*, 2010). Estas extensiones incluyen, por ejemplo, una mejor predicción de la eliminación de nitrógeno y fósforo o la consideración de los fenómenos de almacenamiento en los microorganismos.

El modelo ASM1 se presenta en su totalidad en el Anexo 1. Este modelo considera los siguientes parámetros: velocidad específica de crecimiento, para microorganismos heterótrofos ($\hat{\mu}_H$) y autótrofos ($\hat{\mu}_A$); rendimiento celular, dividido en forma similar entre microorganismos heterótrofos y autótrofos (Y_H, Y_A), constantes de afinidad para oxígeno, nitrógeno amoniacal y nitrógeno proveniente de nitrato y nitrito ($K_{O,H}, K_{NH}$ y K_{NO} , respectivamente); velocidad específica de muerte celular, también dividido entre biomasa heterótrofa y autótrofa (b_H, b_A); velocidades de amonificación e hidrólisis (k_a, k_h); factores de corrección para el crecimiento y la hidrólisis anóxicos (η_g, η_h); fracción de la biomasa que genera productos insolubles (f_p); y parámetros definiendo la proporción de nitrógeno en la biomasa y en sus productos (i_{XB}, i_{XP}). Este modelo es de interés para predecir el comportamiento general de una planta de tratamiento de aguas, realizar simulaciones, o diseñar plantas de tratamiento de aguas. Por ello, el conocimiento de los parámetros constitutivos del modelo es una etapa indispensable.

Cabe mencionar que a menudo se usa un modelo ASM1 simplificado (Oliveira *et al.*, 2011), en el cual no se considera el crecimiento de microorganismos autótrofos, el crecimiento y la hidrólisis anóxica, los procesos de remoción de nitrógeno, la afinidad para oxígeno disuelto y la muerte celular. Este tipo de modelo simplificado es generalmente considerado adecuado en sistemas bien aireados, con un contenido relativamente pequeño

de compuestos nitrogenados, trabajando a una tasa específica de crecimiento relativamente alta, que es generalmente el caso de las plantas bien operadas, tratando aguas residuales urbanas. El modelo ASM1 simplificado, se resume a un modelo de Monod, en el cual los principales parámetros son: la velocidad máxima específica de consumo de oxígeno (OUR_{max}), K_S y el rendimiento de oxidación del sustrato ($Y_{O_2/S}$).

El modelo de Monod o el ASM1 simplificado, están regidos por la concentración del sustrato limitante. De forma tradicional, la calibración de esos modelos (*i.e.* la determinación de los parámetros) se basa por lo tanto en la determinación de la concentración de sustrato, a lo largo del tiempo (método por lote) o aplicando diferentes condiciones de estado estacionario (método del quimiostato). Está ampliamente reportado que la determinación de los parámetros cinéticos y estequiométricos de bioprocesos basado en la determinación de concentraciones del sustrato, está sujeta a una alta variabilidad. Esta variabilidad tiene diversos orígenes: (i) la calidad de los datos experimentales, (ii) el modelo cinético al que se ajustan los datos, (iii) el análisis de datos, (iv) la identificabilidad de los parámetros (Kovárová-Kovar & Egli, 1998), además de (v) el estado fisiológico de los microorganismos, y (vi) la proporción sustrato-biomasa al inicio del experimento (Grady *et al.*, 1996).

Este panorama subraya la necesidad de desarrollar herramientas que permitan la determinación de parámetros de una manera menos intrusiva, laboriosa y con mayor precisión. Para hacer frente a esta problemática, se han desarrollado métodos basados en la respirometría, que es la medición del oxígeno disuelto (OD) consumido por la actividad biológica, en un sistema bajo condiciones establecidas (Spanjers & Vanrolleghem, 1995). El oxígeno es empleado como aceptor de electrones en el metabolismo de microorganismos aerobios. Esto permite a la respirometría efectuar un seguimiento de la actividad biológica de manera inespecífica con respecto al sustrato. No existe microorganismo capaz de almacenar oxígeno molecular, por lo que la respirometría no puede padecer de interferencias por la actividad biológica. Finalmente, existen sondas para la detección en tiempo real de la concentración de OD, a niveles de concentración de 0.01 mg L^{-1} . Esos atributos superan por mucho los métodos basados en concentración de sustrato, porque

permiten efectuar mediciones *in situ* de la actividad microbiana sin perturbar el sistema biológico, en tiempo real y con una precisión mayor.

Si bien existen varios métodos basados en respirometría para obtener parámetros cinéticos, la respirometría dinámica es la más empleada. La respirometría dinámica se refiere a la determinación de la tasa de respiración en un sistema abierto; *i.e.* con aireación constante. El principio de medición de la respirometría dinámica se ilustra en la Figura 1.2, con lo que se llama “respirograma”. Un respirograma inicia con una concentración estable de OD. Esta parte se denomina línea o concentración base (C_b), y representa la actividad biológica de la biomasa en ausencia de sustrato (respiración endógena, Ordaz-Cortés *et al.*, 2008). Al añadir un pulso de sustrato, se induce su consumo y por extensión de oxígeno, por lo que la concentración de OD disminuye. Con el paso del tiempo, el sustrato se agota y la concentración de OD incrementa, hasta alcanzar nuevamente la concentración base, cuando el sustrato haya desaparecido. La forma del pulso respirométrico depende de la concentración y de la cinética del cultivo empleado, lo que permite determinar su comportamiento cinético.

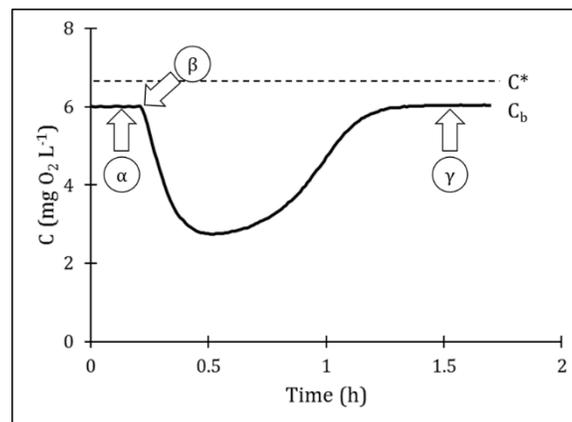


Figura 1.2. Ejemplo de un respirograma, en concentración de OD. α : Línea base, o C_b . β : Inyección del pulso de sustrato. γ : Restablecimiento de C_b . Tomado de Vital-Jácome, 2017.

La Figura 1.2 muestra un respirograma en términos de concentración de OD. Existe otra forma de representar la actividad respirométrica, mediante la velocidad de consumo de oxígeno por parte de los microorganismos (OUR). En ese caso, los datos de OD están

interpretados, utilizando un simple balance de oxígeno, considerando el aporte y el consumo de oxígeno; *i.e.* la transferencia de masa que ocurre en el sistema (velocidad de transferencia de oxígeno, *OTR*) y *OUR*. Este balance se puede apreciar en la Ecuación 2. En la Figura 1.3 se encuentra un ejemplo de respirograma, expresado en términos de tasa de respiración.

$$\frac{dC}{dt} = k_L a(C^* - C) - OUR \quad (2)$$

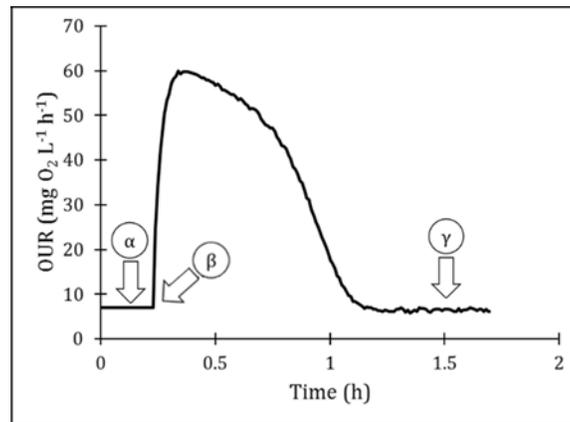


Figura 1.3. Ejemplo de un respirograma, en velocidad de consumo de oxígeno (*OUR*), con puntos equivalentes al respirograma en concentración de OD (Figura 1.2). Adaptado de Vital-Jácome, 2017.

Si bien existe en la respirometría la capacidad de evaluar la actividad biológica mediante la determinación de OD, para iniciar cualquier cinética es necesario conocer la concentración inicial de sustrato. En el estudio de lodos activados, el sustrato se cuantifica mediante la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO, van Loosdrecht *et al.*, 2016). Este método consta de la completa oxidación de la muestra en un medio ácido, para producir un complejo químico mediante dicromato. El complejo puede cuantificarse registrando su absorbancia a una longitud de onda de 600nm (Pawlowski, 1994). De esta forma se determina el oxígeno requerido para oxidar la muestra. Comúnmente, los datos de DQO son empleados para conocer el nivel de contaminación de un cuerpo de agua. Sin embargo, acoplada a la respirometría, la DQO permite conocer las concentraciones de inóculo y sustrato inicial en las mismas unidades.

Una vez realizados los experimentos respirométricos (que como se mencionó anteriormente, reflejan la cinética del cultivo estudiado), la calibración y la determinación de los parámetros del modelo, como el ASM1 o Monod, se realiza generalmente mediante ajuste del modelo a los datos experimentales. Lo anterior es una tarea difícil, en la cual intervienen parámetros tales como sensibilidad e identificabilidad paramétrica (Vital-Jácome *et al.*, 2017).

En la literatura se reportan valores o intervalos de parámetros cinéticos, ya sea mediante respirometría u otros métodos basados en cinéticas de consumo de sustrato. En el Anexo 2 se muestran algunos ejemplos de dichos parámetros, enfocándose a los tres principales; *i.e.*, μ_{max} , K_S y OUR_{max} . A pesar de la existencia de muchos valores reportados, la mayoría de dichos parámetros han sido determinados a partir de sistemas modelos o simplificados. En términos de sustratos, los reportes previos se enfocaron a sustratos simples o mezclas artificiales, tal como agua residual sintética (Chen *et al.*, 2017, Vital-Jácome *et al.*, 2017, Esquivel-Ríos *et al.*, 2014). Con respecto al cultivo microbianos, los estudios previos se realizaron empleando cultivos axénicos o comunidades microbianas cultivadas en laboratorio (Clouzot *et al.*, 2010, Oliveira *et al.*, 2009, Plattes *et al.*, 2007). Finalmente, en términos de sistemas experimentales, en estudios previos se emplearon reactores a escala de laboratorio (Hernández-Martínez *et al.*, 2018, Ordaz-Cortés *et al.*, 2013, Ramírez-Vargas *et al.*, 2013).

Al mejor de nuestro conocimiento, no se reportan valores experimentales de parámetros cinéticos determinados bajo condiciones reales; *i.e.*, en plantas de escala industrial con agua residual municipal y con lodos activados de la misma planta real. Sin embargo, la literatura considera generalmente intervalos para los parámetros, como se ilustra en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Intervalos de parámetros cinéticos reportados en la literatura para condiciones reales.

Parámetro	Valor o Intervalo	Referencia
$\hat{\mu}_H$ (d ⁻¹)	3 – 13.2	
$\hat{\mu}_A$ (d ⁻¹)	0.34 – 0.65	Henze <i>et al.</i> , 1987
K_S (g _{DQO} m ⁻³)	10 – 180	
$\hat{\mu}_H$ (d ⁻¹)	6.0	
$\hat{\mu}_A$ (d ⁻¹)	0.80	Henze <i>et al.</i> , 2000
K_S (g _{DQO} m ⁻³)	20.0	
K_S (mg _{DBO} L ⁻³)	25 – 100	Metcalf & Eddy, 2013

Cabe mencionar que la primera publicación del modelo ASM1 subraya que lo que reporta son valores *tentativos* de los parámetros. Este reporte hace hincapié en la necesidad de determinar todos los parámetros del modelo, aunque no descarta la posibilidad de asumir alguno, empleando un valor del intervalo presentado. En la segunda publicación (Henze *et al.*, 2000) se presentan valores *típicos* de los parámetros, una vez que se retroalimentó el modelo con información de otras publicaciones. Cabe destacar que la fuente de estos valores típicos son estudios realizados a cultivos axénicos. Por otro lado, Metcalf & Eddy (2013), no indican directamente la fuente de los valores reportados para sistemas reales. La lista de referencias contiene, además de cuantiosos estudios acerca de tratamiento con biopelículas, la remoción de sustancias específicas (Grady *et al.*, 1997, Strous *et al.*, 1997, Melcer *et al.*, 1994) o el estudio de una parte específica del tratamiento, como la nitrificación (Stensel *et al.*, 1973).

ANTECEDENTES DIRECTOS

El grupo de trabajo se ha dedicado desde hace más de 10 años al desarrollo de métodos respirométricos para la determinación de parámetros cinéticos y estequiométricos de cultivos mixtos o axénicos. En particular, el grupo desarrolló el método de respirometría de pulsos, que permite determinar los parámetros bajo condiciones complejas y minimizando el esfuerzo experimental y de tratamiento de datos (Ordaz-Cortés *et al.*, 2011, Ramírez-Vargas *et al.*, 2013). Otras ventajas de este método han sido descritas por Ramírez-Vargas *et al.*(2013), incluyendo un menor problema de identificabilidad.

Este método consiste en determinar la velocidad máxima de consumo de oxígeno observada ($OUR'_{ex,max}$) para una secuencia de pulsos de concentración creciente. Graficando $OUR'_{ex,max}$ contra la concentración de cada pulso de sustrato (S_p), se describe el comportamiento cinético del proceso y permite determinar OUR_{max} y K_S por ajuste sencillo, tal como la linealización de Lineweaver-Burk (Lineweaver & Burk, 1934) o Hanes-Woolf (Haldane, 1957), presentadas en las Ecuaciones 3 y 4, respectivamente.

$$\frac{1}{OUR'_{ex,max}} = \frac{K_S}{OUR_{max}} \frac{1}{S_p} + \frac{1}{OUR_{max}} \quad (3)$$

$$\frac{S_p}{OUR'_{ex,max}} = \frac{1}{OUR_{max}} S_p + \frac{K_S}{OUR_{max}} \quad (4)$$

Otro desarrollo del grupo ha sido la microrrespirometría (Esquivel-Ríos *et al.*, 2014). Este método hace uso de placas SensorDish de 24 pozos de un volumen de operación de 2mL. El número de pozos (o microrreactores) aumenta la cantidad de experimentos que se pueden llevar a cabo simultáneamente. El volumen de operación de los microrreactores reduce el volumen del inóculo y de la solución de sustrato. Por otro lado, el sistema de microrrespirometría hace uso de un sensor óptico para la determinación de OD. Esta forma nada intrusiva de dar seguimiento a la cinética microbiana facilita la obtención de datos *in situ*. Finalmente, el dispositivo para registro de datos en el sistema de microrrespirometría puede efectuar mediciones en línea, con un intervalo mínimo de registro de datos de quince

segundos. Esto permite, además de efectuar mediciones en tiempo real, una mayor sensibilidad a cualquier perturbación en el sistema. Estas características hacen que la microrrespirometría reduzca drásticamente el esfuerzo experimental, sin perjudicar la calidad de los datos.

La combinación de la microrrespirometría y del método de pulsos de concentración creciente ha sido empleada por nuestro grupo de trabajo para determinar parámetros cinéticos empleando agua residual sintética y lodos activados acondicionados en un reactor a escala laboratorio (Vital-Jácome *et al.*, 2016, Hernández-Martínez *et al.*, 2018).

2. JUSTIFICACIÓN

Considerando la importancia creciente del tratamiento y del reúso de aguas residuales, se requiere de métodos confiables para diseñar plantas de tratamiento, o para simular el comportamiento general de las PTAR existentes. Para ello, se hace uso de modelos cinéticos, tal como el modelo no estructurado y no segregado ASM1, que incluye parámetros cinéticos y estequiométricos. El conocimiento de dichos parámetros es por lo tanto una etapa indispensable para alcanzar el objetivo pactado por México de asegurar el agua y saneamiento para todos, para un mundo sostenible.

Los parámetros constitutivos de los modelos en sistemas de aguas residuales son poco conocidos todavía. En efecto, los parámetros reportados por la literatura han sido determinados a partir de sistemas modelo o simplificados. Al mejor de nuestro conocimiento, no se reportan valores experimentales de parámetros determinados bajo condiciones reales; *i.e.*, en plantas de escala industrial con agua residual municipal y con lodos activados de la misma planta. No obstante, se han presentado intervalos (Tabla 1.2).

En el grupo de trabajo se han desarrollado métodos respirométricos (*e.g.* microrrespirometría, y respirometría de pulsos de concentración creciente) que permiten determinar parámetros cinéticos y estequiométricos bajos condiciones reales de operación.

Existe por lo tanto el interés y se cuenta con los métodos requeridos para conocer los valores reales de los parámetros cinéticos y estequiométricos de plantas de tratamiento de agua, en la Ciudad de México. Considerando el actual desconocimiento, resulta también de interés determinar la variabilidad de dichos parámetros, tanto espacial como temporalmente, es decir, en una misma planta en operación, en diferentes fechas; o en diferentes plantas, alimentadas con aguas residuales municipales de distinta fuente.

3. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es determinar por primera vez los parámetros cinéticos y estequiométricos del modelo ASM1 en plantas de tratamiento de aguas residuales, bajo condiciones de sustrato y biomasa reales.

Los objetivos particulares de este trabajo son:

1. Desarrollar y estandarizar un método respirométrico con el cual determinar los parámetros cinéticos y estequiométricos del modelo ASM1 en plantas de tratamiento de aguas de lodos activados, que sea robusto, sencillo y preciso.
2. Aplicar el método respirométrico desarrollado en una PTAR, en 10 muestreos a lo largo de 6 meses de operación, para determinar la variabilidad temporal de los parámetros.
3. Aplicar el método respirométrico desarrollado para determinar los parámetros cinéticos y estequiométricos en varias PTAR, para determinar la variabilidad existente entre diferentes PTAR.

4. MATERIAL Y MÉTODOS

5.1 Estrategia de Muestreo

Para efectuar los experimentos del presente trabajo se obtuvo acceso a las PTAR del Sistema de Aguas de la Ciudad de México (SACMEX). Con base en el Inventario de Plantas Municipales de Potabilización y de Tratamiento de Aguas Residuales en Operación (CONAGUA, 2015), se seleccionaron un total de 9 plantas, cuyas principales características se enlistan en la Tabla 5.1. De entre estas plantas, se visitó la Planta de Chapultepec en 13 ocasiones, de octubre del 2017 hasta julio del 2018, para determinar la variación temporal de los parámetros. Las 8 plantas adicionales, se visitaron por lo menos dos veces, para determinar la variación de los parámetros entre plantas. Un calendario de las visitas realizadas se presenta en Anexo 3.

Tabla 5.1. PTAR seleccionadas. Adaptado de CONAGUA, 2015.

Nombre	Capacidad Instalada (L s⁻¹)	Caudal promedio Tratado (L s⁻¹)
Acueducto de Guadalupe	110	59
San Juan de Aragón	500	167
Ciudad Deportiva	230	93
Cerro de la Estrella	3000	2190
Chapultepec	160	53
Coyoacán	250	179
El Llano	250	13
San Lorenzo	225	59
San Luis Tlaxialtemalco	150	53

Todas las plantas presentaban la misma secuencia para sus trenes de tratamiento, *i.e.*, iniciando con un sedimentador primario, seguido de un reactor biológico, sedimentador secundario y finalmente postratamiento. En cada planta y en cada visita se tomaron muestras como se ilustra en la Figura 5.1; (i) a la salida del sedimentador primario (muestra

A), (ii) en el seno del reactor biológico (muestra B), (iii) a la salida del reactor (muestra C), y (iv) a la salida del sedimentador secundario (muestra D). Las muestras fueron transportadas a la brevedad posible al laboratorio, en un contenedor a 4 °C, para mantener las muestras en condiciones adecuadas para los experimentos (van Loosdrecht *et al.*, 2016). El tiempo transcurrido entre muestreo y pruebas respirométricas fue de entre 0.6 y 2 horas.

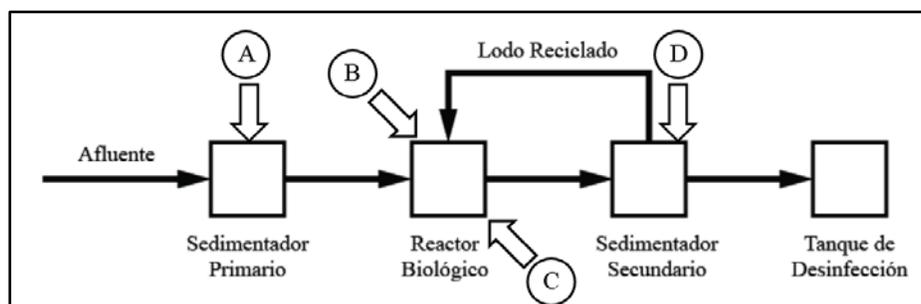


Figura 5.1. Puntos de muestreo en un tren de tratamiento.

5.2 Método microrrespirométrico de pulsos

Tal como se describe en la sección de resultados, en el inicio de este proyecto, se probaron varios métodos respirométricos. Esos ensayos permitieron seleccionar un método funcional, que describiremos a continuación: Las muestras A y B fueron empleadas como fuente de sustrato y biomasa, respectivamente. Posterior al muestreo, se prepararon en el laboratorio soluciones de 10 mL (volumen final) en tubos Falcon con la proporción entre las muestras A, B y agua destilada descritas en la Tabla 5.2. Lo anterior fue realizado para mantener una concentración de biomasa constante, considerada equivalente a la DQO insoluble de la muestra B. Esta estrategia también permitió variar la concentración de sustrato, considerada equivalente a la suma de la DQO soluble de las muestras A y B. Recordemos que el uso de concentración variable de sustrato es la característica principal del método de pulsos de concentración creciente.

Tabla 5.2. Soluciones para respirometría.

Solución	Volumen (mL)		
	Muestra A	Muestra B	Agua destilada
B+A50%	5.0	5.0	0.0
B+A30%	3.0	5.0	2.0
B+A15%	1.5	5.0	3.5
B+A07%	0.7	5.0	4.3
B+A00%	0.0	5.0	5.0

Los experimentos de respirometría se efectuaron en placas SensorDish de 24 pozos (16 mm de diámetro, 18 mm de profundidad; 24-microplate system, PreSens, Applikon, México). Cada microrreactor tiene un sensor de oxígeno disuelto precalibrado (OxoDish, PreSens, México). Como los microrreactores no contienen un sistema de aireación, la transferencia de oxígeno se logró mediante aireación superficial, adicionando una perla de vidrio (5 mm de diámetro) a cada microrreactor para mejorar el mezclado y la transferencia de masa, como lo reportó Esquivel-Ríos *et al.* (2014).

Una vez preparadas las soluciones de la Tabla 5.2, se vertió 1.5 mL de cada una, en tres microrreactores (triplicado) con una micropipeta (transferpette, Brand, Alemania). El SensorDish se cerró con su cubierta plástica y se inició la adquisición de datos de concentración de OD, cada 15 segundos (Sensor DishReader, operado por el software PreSens ver. 37; PreSens, Applikon, México). El sistema de microrreactores se mantuvo durante 24 horas a la temperatura registrada de la muestra B, y a una agitación de 120 rpm, en un agitador orbital (Ecotron Infors HT, Suiza).

5.3 Determinación de S y X

A la par que se ejecutó el experimento de respirometría, se determinó la DQO total de cada muestra (método estándar, Pawlowski, 1994). Una alícuota de cada muestra fue centrifugada a 7,500 rpm durante 10 minutos (PrO-Analytical Centrifuge, Centurion Scientific Ltd., Inglaterra). Se recuperó el sobrenadante de cada alícuota centrifugada, y de

esta se determinó la DQO que se consideró como DQO soluble. La diferencia entre DQO total y soluble fue considerada como DQO insoluble, la cual fue considerada como equivalente a la DQO de la biomasa (X). En los cálculos descritos posteriormente, la suma de la DQO soluble de ambas muestras A y B fue considerada como la concentración de sustrato (S).

5.4 Determinación de C^* y $K_L a$

Las soluciones descritas en la Tabla 5.2 fueron preparadas por duplicado. Este segundo grupo de tubos Falcon fueron esterilizados a 121 °C y 15 lb de presión, durante 15 minutos (autoclave Kawasaki). Esas soluciones fueron atemperadas durante las 24 horas que duraron los experimentos respirométricos. Al final de la prueba respirométrica, se sustituyó el contenido de los pozos por 1.5 mL de las soluciones estériles (previo lavado con agua destilada), de la misma manera que en los experimentos de respirometría, con la finalidad de determinar C^* y $K_L a$. En vez de emplear la cubierta plástica del SensorDish, se utilizó un aditamento metálico para suministrar nitrógeno a cada microrreactor (Esquivel-Ríos *et al.*, 2014). El oxígeno en cada microrreactor fue desplazado hasta que el software PreSens indicara ausencia de OD (concentración no detectable). Una vez que todos los pozos tuvieran esta concentración, se retiró el aditamento metálico, se detuvo el flujo de nitrógeno, se colocó la cubierta plástica del SensorDish y se reanudó la agitación. Lo anterior permitió reoxigenar las muestras con el mismo $K_L a$ y las mismas condiciones experimentales a los utilizados durante las pruebas respirométricas. Los datos registrados de la concentración de OD, desde su ausencia hasta que alcanzara una concentración estable, fueron empleados en el software Aquasim para la determinación de C^* y $K_L a$, mediante un ajuste de la Ecuación 2 (excluyendo OUR) a los datos experimentales.

5.5 Interpretación de datos

Los datos obtenidos por el software PreSens en el experimento de respirometría, así como los de las determinaciones de $K_L a$, C^* , y de S fueron empleados para calcular la OUR (Ecuación 2). Para obtener los parámetros cinéticos, se empleó el valor máximo observado

de OUR durante la cinética (OUR'_{max}), y para convertir en la velocidad máxima específica observada de consumo de oxígeno ($OUR'_{x,max}$), se dividió entre la concentración de la biomasa. Estos valores, junto con la concentración de S para cada solución de respirometría, fueron empleados en una linealización de Hanes-Woolf (Ecuación 4) para determinar los valores de OUR_{max} y K_S .

La determinación del rendimiento celular ($Y_{X/S}$) requirió a su vez de la determinación del rendimiento de oxidación ($Y_{O_2/S}$). Para conocer la cantidad de oxígeno requerida para la oxidación de la concentración del sustrato añadido al sistema, se efectuó el cálculo del área bajo la curva, del respirograma en términos de OUR . La concentración de oxígeno requerida para la preparación sin muestra A (B+A00%, Tabla 5.2) se sustrajo de la concentración de oxígeno requerida para la solución B+A50% (*i.e.* la concentración de oxígeno requerida para la oxidación de la muestra A al 50%), ambas en $mg_{DQO} L^{-1}$. El $Y_{X/S}$ fue calculado con la Ecuación 5. μ_{max} , por otro lado, se obtuvo mediante la Ecuación 6.

$$Y_{O_2/S} + Y_{X/S} = 1 \quad (5)$$

$$\mu_{max} = OUR_{max} \frac{Y_{X/S}}{Y_{O_2/S}} \quad (6)$$

Para evaluar la variabilidad en los parámetros determinados, se efectuó un análisis de componente principal (PCA) empleando el lenguaje de programación estadística R v3.5.1 (R Core Team, 2018) y el paquete gclus v1.3.1 (Hurley, 2012).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Método respirométrico de pulsos

En un primer acercamiento, se retomaron los protocolos de microrrespirometría previamente establecidos (Hernández-Martínez *et al.*, 2018, Esquivel-Ríos *et al.*, 2014), basados en la respirometría de pulsos: Se vertió 1 mL de la muestra B en cada microrreactor, preparados como se indicó en la sección 5.2. Se permitió que el software registrara la concentración de OD hasta que alcanzara C_b (aprox. 1 h), y entonces se inyectaron pulsos de 0.3 mL en dos ocasiones (Pipet-Lite XLS, Rainin Instruments, E.U.) de soluciones preparadas a partir de la muestra A (concentración original, y diluciones en proporción 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 y 1:6, elaboradas con agua destilada), cada una por triplicado. Se reservaron 3 micropozos a los que no se añadió muestra A, que fueron considerados como control. Salvo por esta diferencia, se siguió lo indicado en la sección 5.2.

El protocolo descrito previamente había sido considerado como adecuado, ya que las cantidades de biomasa y sustrato eran similares a las empleadas anteriormente en el grupo de trabajo. Sin embargo, de este primer acercamiento surgieron obstáculos como la baja concentración de sustrato, la presencia de sustrato en ambas muestras A y B, y valores de C_b distintos al inicio y al final de los pulsos. Estos problemas se hicieron visibles en los respirogramas obtenidos, que presentaron formas variables y no replicables (Figura 6.1), dificultando o imposibilitando la interpretación de los resultados; *i.e.*, la determinación de los parámetros cinéticos y estequiométricos.

La concentración de sustrato en la muestra de agua residual A ($<300 \text{ mg}_{\text{DQO}}\text{L}^{-1}$), junto con la inherente dilución de dicha concentración al inyectar los pulsos de sustrato en los microrreactores durante los experimentos de respirometría, dificultó la exploración de condiciones de alta concentración de sustrato. Se formuló la hipótesis de que es la dilución del sustrato que también provocó la variación de C_b entre el inicio y el final de los experimentos. Estos obstáculos llevaron a la propuesta de un nuevo método que se describe en la sección 5.2, recordando a continuación sus principales características.

El propósito del nuevo método pretendió evitar cualquier modificación a las muestras tomadas de las plantas de tratamiento de agua, reduciendo el tiempo entre la toma de muestra y los experimentos respirométricos, y estableciendo de esa forma un sistema con condiciones más cercanas a las reales (van Loosdrecht *et al.*, 2016). El nuevo método también buscó evitar la etapa inicial durante los experimentos respirométricos, que consistía en esperar que en el respirograma alcanzará un valor de concentración de OD igual a la línea base (C_b , Figura 6.1). El nuevo método desarrollado se basó en la inyección directa de las muestras, así como la interpretación directa de los respirogramas, después de colocar en los pozos del sistema de microrreactores las diferentes diluciones de las muestras A (agua residual cruda) y B (muestras provenientes del reactor biológico; Tabla 5.2), esperando hasta que el sistema alcanzara una concentración estable, de 16 a 24 horas después del inicio de los experimentos.

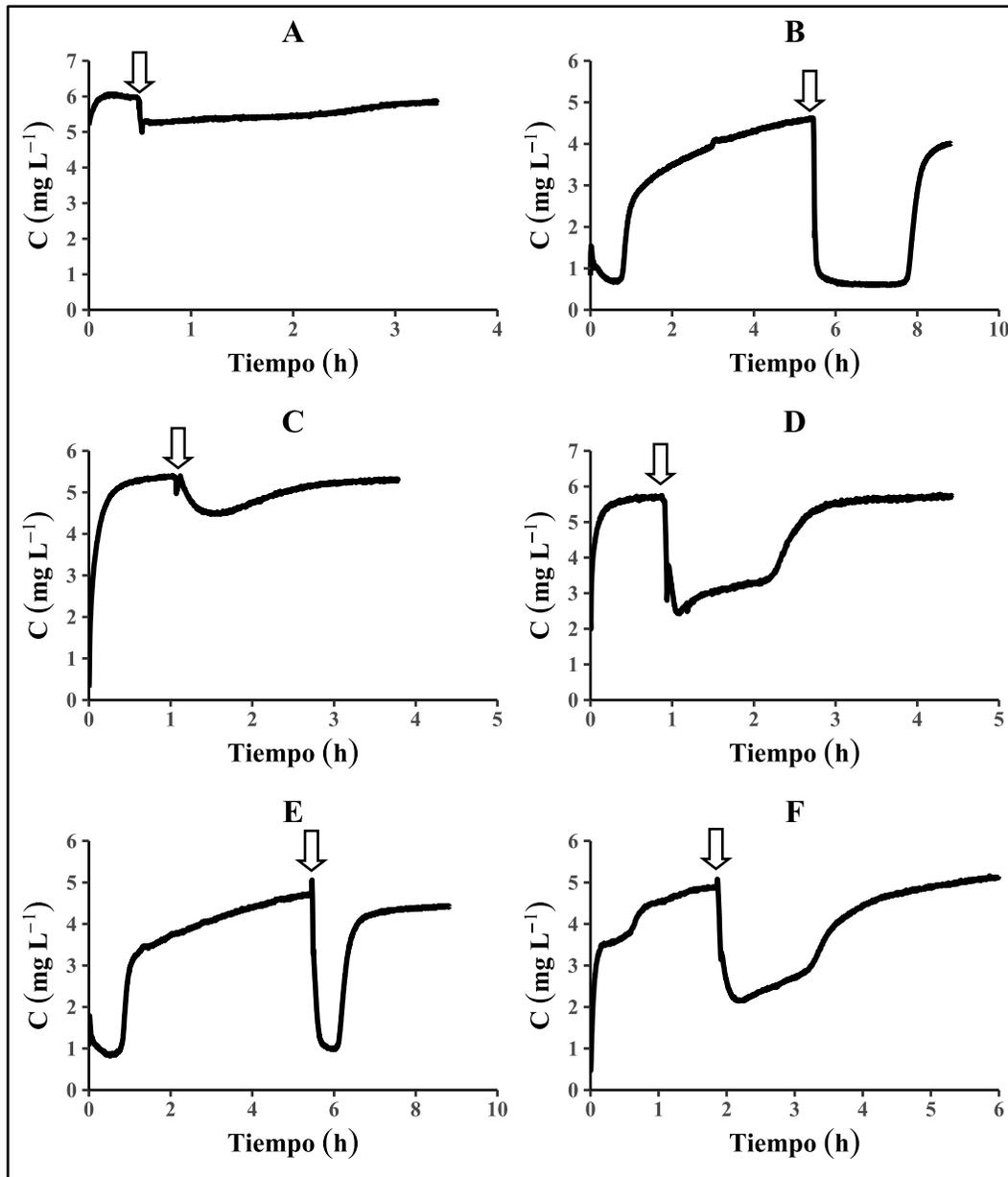


Figura 6.1. Primeros respirogramas. Las flechas indican la inyección del pulso de sustrato, una vez establecida C_b . El tiempo que toma verter los pulsos tiene efecto en el respirograma, como se aprecia en los picos repentinos junto a las flechas que indican la adición del pulso. En B y E se presentaron problemas de agitación al inicio del experimento

A: PTAR San Juan de Aragón, 1er visita. $S=25.14 \text{ mg}_{DQO} \text{ L}^{-1}$, $X=941.7 \text{ mg}_{DQO} \text{ L}^{-1}$, $S/X=0.045$.

B: PTAR Chapultepec, 1er visita. $S=116.93 \text{ mg}_{DQO} \text{ L}^{-1}$, $X=2,167.47 \text{ mg}_{DQO} \text{ L}^{-1}$, $S/X=0.054$.

C: PTAR Ciudad Deportiva, 1er visita. $S=25.05 \text{ mg}_{DQO} \text{ L}^{-1}$, $X=1,962.84 \text{ mg}_{DQO} \text{ L}^{-1}$. $S/X=0.013$.

D: PTAR San Juan de Aragón, 3er visita. $S=63.216 \text{ mg}_{DQO} \text{ L}^{-1}$, $X=2,473.836 \text{ mg}_{DQO} \text{ L}^{-1}$. $S/X=0.025$.

E: PTAR Chapultepec, 1er visita. $S=35.08 \text{ mg}_{DQO} \text{ L}^{-1}$, $X=941.7 \text{ mg}_{DQO} \text{ L}^{-1}$, $S/X=0.05$.

F: PTAR Chapultepec, 2da visita. $S=76.08 \text{ mg}_{DQO} \text{ L}^{-1}$, $X=4,542.39 \text{ mg}_{DQO} \text{ L}^{-1}$, $S/X=0.491$.

La Figura 6.2 muestra un ejemplo de respirograma, expresado en términos de OUR . Tal como lo muestra dicha Figura, al inicio de los experimentos, se observó un periodo de inestabilidad durante un tiempo aproximado de 20-30 minutos, en el que el valor de OUR ascendió y descendió rápidamente. Se hipotetizó que ese comportamiento aparentemente errático fue provocado por: (i) el agotamiento del OD durante el transporte de las muestras, (ii) el abrupto cambio aplicado a los lodos activados al adicionar nuevo sustrato de la muestra A, y (iii) el tiempo de respuesta del sistema para estabilizarse bajo las nuevas condiciones. Se intentó modelar el periodo de inestabilidad, pero debido al número de variables que intervienen en ese estado transitorio, no se logró. No obstante, el comportamiento transitorio y oscilatorio observado al inicio de los experimentos fue considerado atípico y despreciable, comparado con el resto de los datos, observados durante 16 a 24 horas. Por lo anterior, se consideró una ecuación lineal con los datos contiguos de OUR , para estimar el valor de OUR al inicio del experimento, que equivale al valor de OUR'_{max} (Figura 6.2).

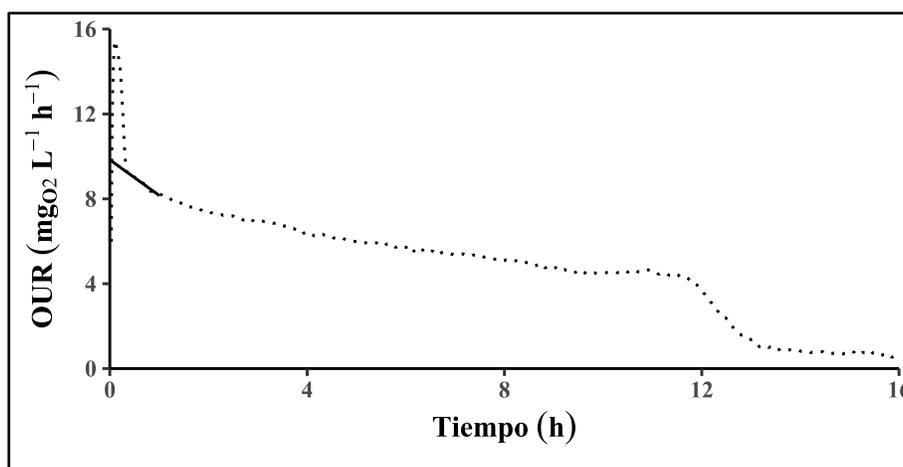


Figura 6.2. Valores obtenidos de OUR (línea punteada) y línea de tendencia empleada para estimar OUR'_{max} (línea continua). El ajuste empleó la tendencia observada durante la segunda hora (1-2 h del experimento). PTAR Chapultepec, visita 11. $OUR'_{max} = 9.83 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $S = 125.51 \text{ mg}_{DQO} \text{ L}^{-1}$, $X = 794.04 \text{ mg}_{DQO} \text{ L}^{-1}$, $S/X = 0.158$.

Considerando el método de pulsos de concentración creciente, ese protocolo se repitió para las cinco concentraciones de sustrato descritas en la Tabla 5.2, cada una aplicada por triplicado. Por lo anterior, se adquirieron 15 datos de $OUR'_{ex,max}$. Esos datos se usaron para

la linealización de Hanes-Woolf (Ecuación 4), obteniendo los dos parámetros cinéticos primordiales del modelo de Monod: K_S y OUR_{max} . La bondad del ajuste fue calculada con el coeficiente de correlación (R^2) de la linealización de Hanes-Woolf. Un ejemplo de este procedimiento se ilustra en la Figura 6.3.

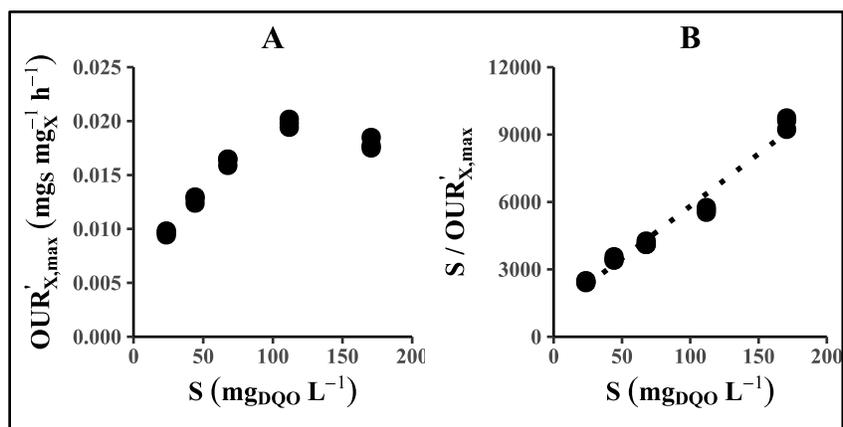


Figura 6.3. Datos obtenidos (A) y regresión lineal con la ecuación de Hanes-Woolf (B) del experimento de microrrespirometría, con muestras de la visita 10 a la PTAR Chapultepec. La línea punteada de la Figura B representa la regresión lineal. $R^2 = 0.971$.

Tal como se mencionó en la sección 5.1, ese método se aplicó en 13 ocasiones para las muestras obtenidas de una sola planta (PTAR Chapultepec) para determinar la variación temporal y de dos a tres veces en 5 plantas para determinar la variación existente entre diferentes plantas. En total se realizaron 26 tomas de muestra y caracterizaciones. De esas 26 caracterizaciones, se descartaron 4 sets de resultados, que mostraron un comportamiento errático y atípico. En todos los otros casos, la linealización de Hanes-Woolf se ajustó correctamente a los datos experimentales con un valor de R^2 de 0.676 a 0.995, promedio de 0.933 ± 0.073 .

Estos resultados muestran en primer lugar que los lodos activados respondieron adecuadamente al modelo de Monod, es decir que presentaron una cinética controlada por el sustrato limitante (DQO soluble de las muestras A y B) con un orden de reacción mixto; *i.e.*, orden 1 a bajas concentraciones sustrato y orden 0 a altas concentraciones de sustrato. Adicionalmente, los resultados muestran que el método respirométrico desarrollado es adecuado para la caracterización de muestras de plantas de tratamiento de agua residual

real. Cabe recalcar que los resultados no fueron obtenidos a partir de lodos activados adaptados en un reactor a escala laboratorio, ni alimentados con un medio de cultivo de concentración definida como el agua residual sintética. Al mejor de nuestro conocimiento, es la primera vez que se reportan datos experimentales de OUR_{max} y K_S en plantas de lodos activados tratando aguas residuales municipales a escala industrial.

El método desarrollado permite evitar efectos transitorios, tales como los presentados en la Figura 6.2. Asimismo, el método desarrollado permite acortar la duración de los experimentos respirométricos. En efecto, los valores de $OUR'_{ex,max}$, que sirven de base cálculo de K_S y OUR_{max} se determinaron en menos de 1 hora, en promedio. Comparado con los métodos respirométricos tradicionales, basados en la inyección de un pulso cuando la concentración de OD alcanza su línea base, este tiempo es de 4 a 6 veces más corto.

El modelo utilizado en el presente trabajo; *i.e.* Monod, es un modelo simplificado, no estructurado y no segregado. Existen modelos más elaborados para describir la actividad biológica en lodos activados que tomen en cuenta, por ejemplo, la muerte celular, la coexistencia de lodos heterótrofos y autótrofos, y productos de reacción considerados como inertes (Henze *et al.*, 1987). El modelo empleado es por lo tanto de una extrema simplificación, no obstante, cabe mencionar que los modelos más complejos se reservan usualmente para simulación teóricas (Wade *et al.*, 2016) difícilmente aplicable en sistemas reales, principalmente por cuestiones de identificabilidad y sensibilidad paramétrica (Vital-Jácome *et al.*, 2016).

6.2 Variabilidad Temporal

Al inicio de la sección 6.1, se explicaron las razones por la que se desarrolló un método de microrrespirometría para la determinación de parámetros cinéticos. En función de los resultados hasta ese punto, se seleccionó a la PTAR Chapultepec para evaluar la efectividad de este nuevo método, así como para evaluar la variabilidad temporal de los parámetros cinéticos y estequiométricos determinados con ese método.

Como se mencionó en la sección anterior, la bondad de ajuste muestra que los lodos activados respondieron adecuadamente al modelo empleado y que el método microrrespirométrico permitió establecer la dependencia de la cinética microbiana a la concentración de sustrato. Ese método fue aplicado a todas las visitas efectuadas a la PTAR Chapultepec para establecer la variabilidad temporal de los parámetros cinéticos y estequiométricos, que se discute en las siguientes secciones.

6.2.1 Velocidad Máxima de Consumo de Oxígeno (OUR_{max})

La Figura 6.4 muestra los valores determinados de OUR_{max} de la PTAR Chapultepec, a lo largo de 10 visitas realizadas durante 9 meses. Los valores determinados de OUR_{max} se encontraron en un intervalo entre 0.019 y 0.036 $\text{mgO}_2 \text{ mgDQO}^{-1} \text{ L}^{-1}$, con un promedio de $0.025 \pm 0.004 \text{ mgO}_2 \text{ mgDQO}^{-1} \text{ L}^{-1}$. El coeficiente de variación fue de 19%.

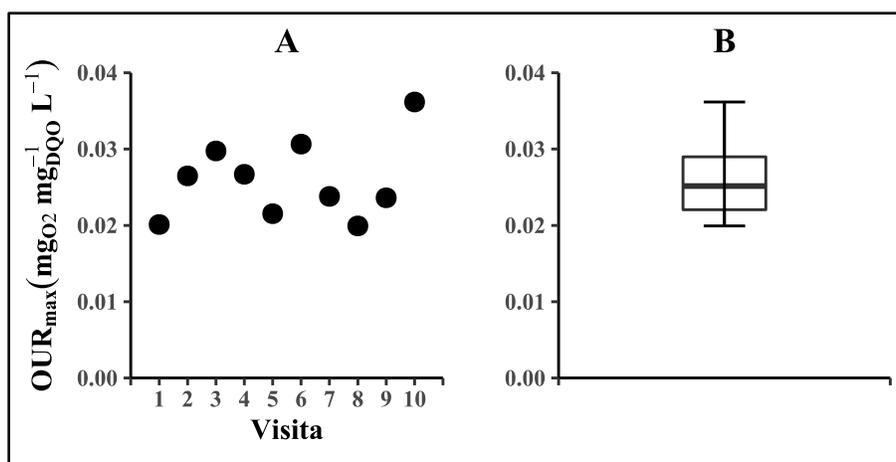


Figura 6.4. Valores determinados de OUR_{max} (A) y su dispersión en una gráfica de caja y bigotes (B).

En la literatura se han reportado valores de OUR_{max} en un intervalo de 0.0005 – 0.050 $\text{mgO}_2 \text{ mgDQO}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Los datos determinados en el presente trabajo están por lo tanto dentro del rango reportado por la literatura. No obstante, cabe mencionar que los estudios referenciados (Anexo 1) usaron biomasa proveniente de una PTAR, pero agua residual sintética (o amonio en el estudio de Ordaz-Cortés *et al.*, 2008), como sustrato. Adicionalmente, en la mayoría de los casos, la biomasa utilizada fue previamente adaptada

a el agua residual sintética, y los ensayos fueron realizados en reactores a escala de laboratorio. Por lo anterior, los datos obtenidos en el presente trabajo son difícilmente comparables con los ya reportados y, al mejor de nuestro conocimiento, es la primera vez que se reportan datos reales, *i.e.* provenientes de experimentos realizados con agua residual y biomasa reales.

6.2.2 Constante de Afinidad al Sustrato (K_S)

La Figura 6.5 muestra los valores determinados de K_S de la PTAR Chapultepec. Los valores determinados de K_S se encuentran en un intervalo entre 3.22 y 75.20 $\text{mg}_{\text{DQO}}^{-1} \text{L}^{-1}$, con un promedio de $30.80 \pm 21.27 \text{ mg}_{\text{O}_2} \text{ mg}_{\text{DQO}}^{-1} \text{L}^{-1}$. El coeficiente de variación para este parámetro fue de 69.07%.

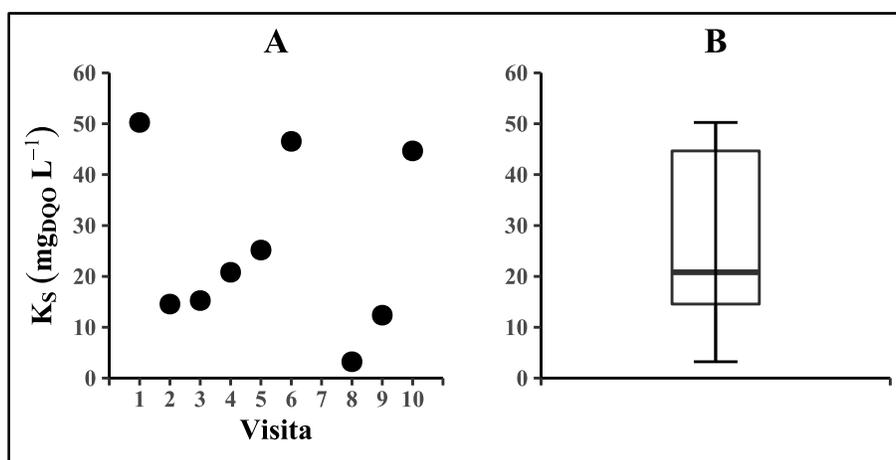


Figura 6.5. Valores determinados de K_S (A) y su dispersión en una gráfica de caja y bigotes (B).

Haciendo una comparación de los valores de K_S reportados en la literatura para agua residual sintética (0.24 - 20.49 $\text{mg}_{\text{DQO}}^{-1} \text{L}^{-1}$, promedio $13.89 \pm 10.02 \text{ mg}_{\text{DQO}}^{-1} \text{L}^{-1}$) los valores obtenidos en el presente trabajo se encontraron en un intervalo dos veces mayor (Oliveira *et al.*, 2011b, Esquivel-Ríos *et al.*, 2014, Vital-Jácome *et al.*, 2017, Hernández-Martínez *et al.*, 2018). Esto describe la variabilidad en la composición del agua residual, así como denotar la diferencia entre llevar a cabo experimentos con agua residual sintética y agua residual real.

6.2.3 Rendimiento Celular ($Y_{X/S}$)

La Figura 6.6 muestra los valores determinados de $Y_{X/S}$ de la PTAR Chapultepec. Estos valores se encontraron en un intervalo entre 0.56 y 0.748 $\text{mg}_{X,\text{DQO}} \text{mg}_{S,\text{DQO}}^{-1}$, con un promedio de $0.646 \pm 0.065 \text{ mg}_{X,\text{DQO}} \text{mg}_{S,\text{DQO}}^{-1}$. El coeficiente de variación para este parámetro es de 10.13%. Cabe mencionar que, en un solo caso (visita 3) se obtuvieron resultados erráticos de la determinación de $Y_{X/S}$ (valor negativo), por lo cual se eliminó de las estimaciones del intervalo y promedio.

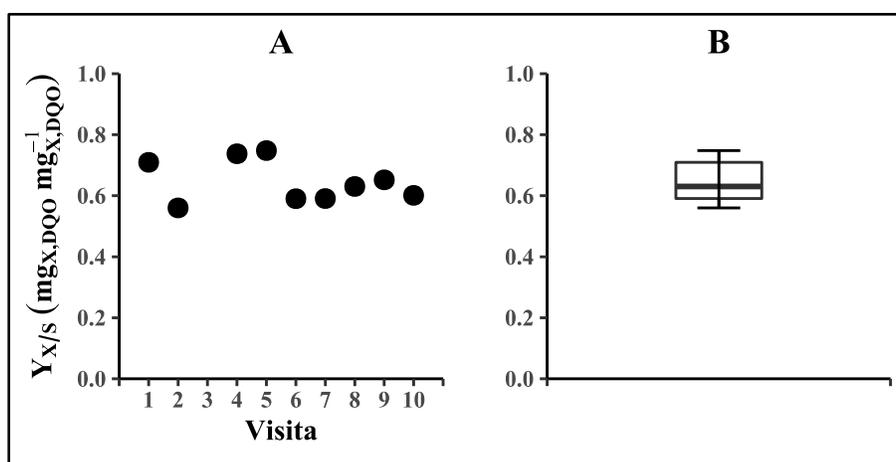


Figura 6.6. Valores determinados de $Y_{X/S}$ (A) y su dispersión en una gráfica de caja y bigotes (B).

A diferencia de los parámetros cinéticos descritos en las secciones previas, $Y_{X/S}$ ha sido poco reportado en la literatura, principalmente por cuestiones de metodología. En efecto, la determinación de $Y_{X/S}$ requiere la determinación de la concentración celular y de sustrato, al inicio y al final de un ensayo. En muchos casos estas concentraciones son difícilmente distinguibles con técnicas basadas en DQO. Al contrario de los métodos tradicionales, la determinación de $Y_{X/S}$ por respirometría, se basa en la determinación de $Y_{O_2/S}$, que no requiere medición de sustrato y biomasa. Por lo anterior, los parámetros presentados en la Figura 6.6 son probablemente más exactos de los previamente reportados (Anexo 1).

Como se ha detallado previamente, la relación sustrato-biomasa al inicio de un experimento (S_0/X_0) define el estado fisiológico de un cultivo, *i.e.* uso del sustrato para mantenimiento

celular o para proliferación (Chudoba *et al.*, 1992). Este efecto tiene un impacto importante en la determinación de los parámetros cinéticos. Grady *et al.*, (1996) hace referencia también a la historia del cultivo, *i.e.* las condiciones ambientales a las que ha estado sometido el cultivo, previo al establecimiento del experimento; y el tiempo durante el cual el cultivo ha estado expuesto a estas condiciones. Al iniciar un experimento donde el sustrato no es un factor limitante, se obtienen los parámetros *intrínsecos*, *i.e.* aquellos que describen la naturaleza del cultivo y el sustrato. La relación S_0/X_0 necesaria para observar esta condición es de 20:1. Por otro lado, emplear condiciones que reflejen la historia del cultivo permite obtener los parámetros *extrínsecos*. De esta manera se aprecia la actividad microbiana involucrada en la degradación del sustrato que se estudia. La relación S_0/X_0 observada en los experimentos de respirometría efectuados a las muestras de la PTAR Chapultepec se encontró en un intervalo de 0.13 – 0.51. Aunque este intervalo presenta valores aún mayores a lo reportado para obtener parámetros extrínsecos (0.025), Grady *et al.*, (1996) también reportan que, conociendo el estado fisiológico del cultivo permite definir el tipo de parámetros obtenidos. Cabe mencionar que, en el estudio referenciado, el cultivo mixto fue aclimatado en un reactor a escala laboratorio antes de efectuar el experimento para la obtención de parámetros cinéticos. Habiendo efectuado los ensayos respirométricos inmediatamente después del muestreo nos permite considerar las condiciones empleadas como similares del proceso de remoción de materia orgánica en el reactor biológico de la PTAR, y por ende los parámetros obtenidos se pueden considerar extrínsecos.

6.2.4. Velocidad Máxima Específica de Crecimiento (μ_{max})

La Figura 6.7 muestra los valores determinados de μ_{max} de la PTAR Chapultepec. Los valores determinados de μ_{max} se encontraron en un intervalo entre 0.033 y 0.075 h⁻¹, con un promedio de 0.048 ± 0.013 h⁻¹. El coeficiente de variación para este parámetro fue de 28.1%. Nuevamente, cabe mencionar que, en un solo caso (visita 3) la determinación de μ_{max} no fue posible debido al resultado de $Y_{X/S}$, por lo cual se eliminó de las estimaciones del intervalo y valor promedio.

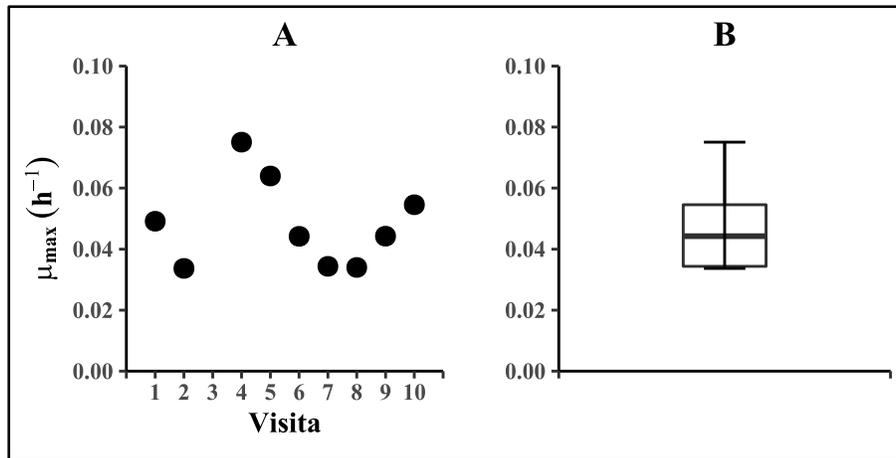


Figura 6.7. Valores determinados de μ_{max} (A) y su dispersión en una gráfica de caja y bigotes (B).

Al igual que $Y_{X/S}$, son pocos los valores de μ_{max} reportados en la literatura, principalmente por cuestiones de metodología, siendo difícil la determinación de la concentración celular en aguas residuales complejas. Al contrario de los métodos tradicionales, la determinación de μ_{max} por respirometría, se basa en la determinación de $Y_{X/S}$, $Y_{O_2/S}$ y OUR_{max} . Por lo anterior, los parámetros presentados en la Figura 6.7 son probablemente más exactos de los previamente reportados (Anexo 1).

A partir de lo descrito previamente, se puede concluir que el método desarrollado es adecuado para los sistemas de lodos activados, y es capaz de describir un sistema en condiciones reales, como lo son los lodos de un reactor biológico en operación, tratando aguas residuales municipales, ambos a escala industrial. Asimismo, la variabilidad temporal se puede describir con los coeficientes de variación determinados para los parámetros calculados, que son de 19% para OUR_{max} , 69.07% para K_S , 13.36% para $Y_{X/S}$, y 26.9% para μ_{max} .

6.3 Variabilidad Espacial

Se visitó un total de 9 plantas. No obstante, de esas 9 plantas, 4 no presentaron actividad biológica durante los ensayos de respirometría, e inclusive no demostraron remoción alguna de materia orgánica. Esas plantas sin actividad fueron las de Acueducto de Guadalupe, Ciudad Deportiva, El Llano y San Lorenzo (ver Sección 5.1). Durante las visitas a esas plantas, se observaron fallas mayores de funcionamiento, y en especial del sistema de aireación. Por lo anterior, esas 4 plantas no fueron consideradas en el estudio.

La Tabla 6.1 muestra la estrategia de muestreos en las 5 plantas, para establecer la variación espacial de los parámetros cinéticos y estequiométricos. Tal como se muestra en la Tabla 6.1, algunas plantas fueron muestreadas en varias ocasiones. En esos casos, y para discriminar la variabilidad espacial de los parámetros, los valores obtenidos en una misma planta, en varias fechas, fueron promediadas. Al igual que en la sección 6.2, se evaluó la variabilidad entre parámetros empleando herramientas estadísticas.

Tabla 6.1. Muestreos efectuados para el presente trabajo.

PTAR	No. de visita	No. de PTAR	Fecha
Cerro de la Estrella	1	1	13-Mar-18
Cerro de la Estrella	2		16-May-18
Chapultepec	1	2	18-Oct-17
Chapultepec	2		25-Oct-17
Chapultepec	3		07-Nov-17
Chapultepec	4		29-Nov-17
Chapultepec	5		06-Mar-18
Chapultepec	6		10-Abr-18
Chapultepec	7		02-May-18
Chapultepec	8		15-May-18
Chapultepec	9		29-May-18
Chapultepec	10		07-Jun-18
Coyoacán	1	3	15-Mar-18
San Juan de Aragón	1	4	08-Mar-18
San Juan de Aragón	2		12-Abr-18
San Juan de Aragón	3		29-May-18
San Luis Tlaxialtemalco	1	5	03-Abr-18
San Luis Tlaxialtemalco	2		22-May-18

6.3.1 Velocidad Máxima de Consumo de Oxígeno (OUR_{max})

La Figura 6.8 muestra los valores determinados de OUR_{max} de las PTAR listadas en la Tabla 6.1. Los valores determinados de OUR_{max} se encontraron en un intervalo entre 0.01 y 0.028 $\text{mgO}_2 \text{mgDQO}^{-1} \text{L}^{-1}$, con un promedio de $0.018 \pm 0.007 \text{ mgO}_2 \text{ mgDQO}^{-1} \text{L}^{-1}$. El coeficiente de variación para este parámetro fue de 40.34%, en tanto que, para el estudio de la variabilidad temporal, este coeficiente fue de 19%. No obstante, los valores obtenidos se encuentran dentro del intervalo reportado para la variabilidad temporal.

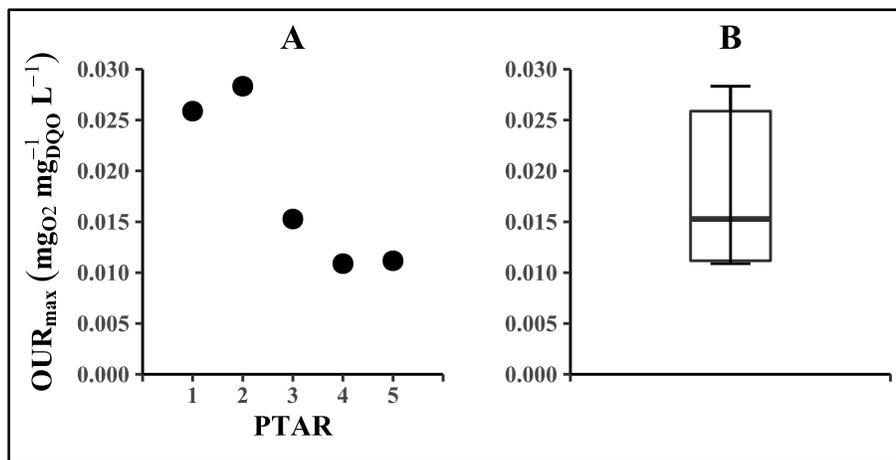


Figura 6.8. Valores determinados de OUR_{max} (A) y su dispersión en una gráfica de caja y bigotes (B) correspondientes al promedio de los valores determinados en todas las visitas a cada PTAR.

6.3.2 Constante de Afinidad al Sustrato (K_S)

La Figura 6.9 muestra los valores determinados de K_S de las PTAR listadas en la Tabla 6.1. Los valores determinados de K_S se encontraron en el intervalo de 2.74–30.8 $\text{mgO}_2 \text{mgDQO}^{-1} \text{L}^{-1}$, con un promedio de $11.04 \pm 10.38 \text{ mgO}_2 \text{ mgDQO}^{-1} \text{L}^{-1}$. El coeficiente de variación para este parámetro fue de 94.05%, en tanto que, para el estudio de la variabilidad temporal, este coeficiente fue de 69.07%.

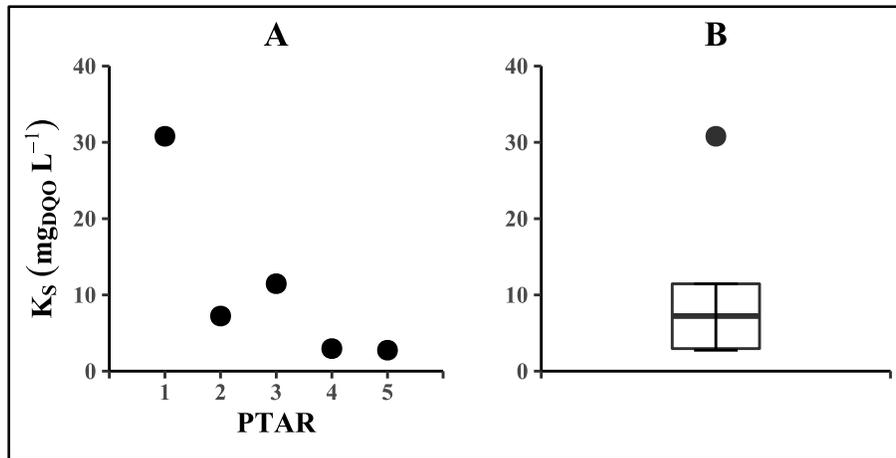


Figura 6.9. Valores determinados de K_S (A) y su dispersión en una gráfica de caja y bigotes (B) correspondientes al promedio de los valores determinados en todas las visitas a cada PTAR.

El valor de K_S promedio de la PTAR Chapultepec dista considerablemente de los valores determinados en el resto de las PTAR. El valor determinado de K_S en las otras cuatro PTAR tienen un intervalo de $2.74 - 11.46 \text{ mg}_{\text{O}_2} \text{ mg}_{\text{DQO}}^{-1} \text{ L}^{-1}$, con un promedio de $6.10 \pm 3.57 \text{ mg}_{\text{O}_2} \text{ mg}_{\text{DQO}}^{-1} \text{ L}^{-1}$, y un coeficiente de variación de 58.61%. La variabilidad temporal presentó un intervalo mayor ($3.22 - 75.20 \text{ mg}_{\text{O}_2} \text{ mg}_{\text{DQO}}^{-1} \text{ L}^{-1}$), pero un coeficiente de variación similar. Estos resultados indican una mayor variabilidad temporal, contrastando con lo descrito para OUR_{max} . Cabe destacar que los valores obtenidos se encuentran dentro del intervalo reportado en la literatura ($0.24 - 20.49 \text{ mg}_{\text{DQO}}^{-1} \text{ L}^{-1}$).

6.3.3 Rendimiento Celular ($Y_{X/S}$)

La Figura 6.10 muestra los valores determinados de $Y_{X/S}$ de las PTAR listadas en la Tabla 6.1. Los valores de terminados de $Y_{X/S}$ se encontraron en un intervalo entre 0.24 y $0.81 \text{ mg}_{\text{X,DQO}} \text{ mg}_{\text{S,DQO}}^{-1}$, con un promedio de $0.51 \pm 0.18 \text{ mg}_{\text{X,DQO}} \text{ mg}_{\text{S,DQO}}^{-1}$. El coeficiente de variación para este parámetro fue de 35.04%, más del doble que en el estudio de la variabilidad temporal (13.36%). Cabe mencionar que en un caso para dos PTAR (la primera visita a ambas PTAR Cerro de la Estrella y San Luis Tlaxiátemalco) se obtuvieron resultados erráticos de la determinación de $Y_{X/S}$ (valor negativo), por lo cual se eliminó de las estimaciones del intervalo y promedio.

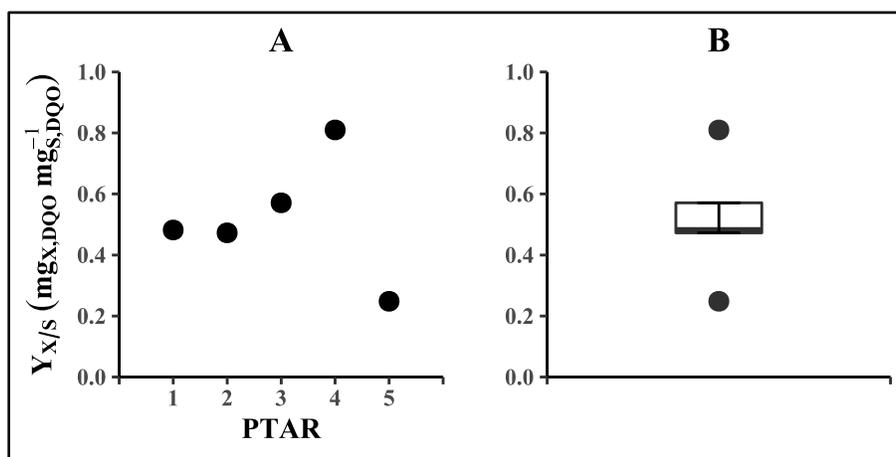


Figura 6.10. Valores determinados de $Y_{X/S}$ (A) y su dispersión en una gráfica de caja y bigotes (B) correspondientes al promedio de los valores determinados en todas las visitas a cada PTAR.

Como se describió en la sección 6.2.3, los parámetros determinados se pueden considerar extrínsecos (Grady *et al.*, 1996), considerando los valores de S_0/X_0 (en un intervalo entre 0.035 y 0.257 para la determinación de la variabilidad espacial) y el conocimiento del estado fisiológico de los lodos activados. Por otro lado, destacan valores atípicos de las PTAR Coyoacán y San Luis Tlaxialtemalco (Figura 6.10).

6.3.4. Velocidad Máxima Específica de Crecimiento (μ_{max})

La Figura 6.10 muestra los valores determinados de μ_{max} de las PTAR listadas en la Tabla 6.1. Los valores determinados de μ_{max} se encontraron en un intervalo entre 0.004 y 0.048h⁻¹, con un promedio de $0.029 \pm 0.016h^{-1}$. El coeficiente de variación para este parámetro fue de 54.88%, el cual fue de 28.1% en el estudio de variación temporal. Nuevamente, cabe mencionar que en un caso para dos PTAR (la primera visita a ambas PTAR Cerro de la Estrella y San Luis Tlaxialtemalco) la determinación de μ_{max} no fue posible debido al resultado de $Y_{X/S}$, por lo cual se eliminó de las estimaciones del intervalo y valor promedio.

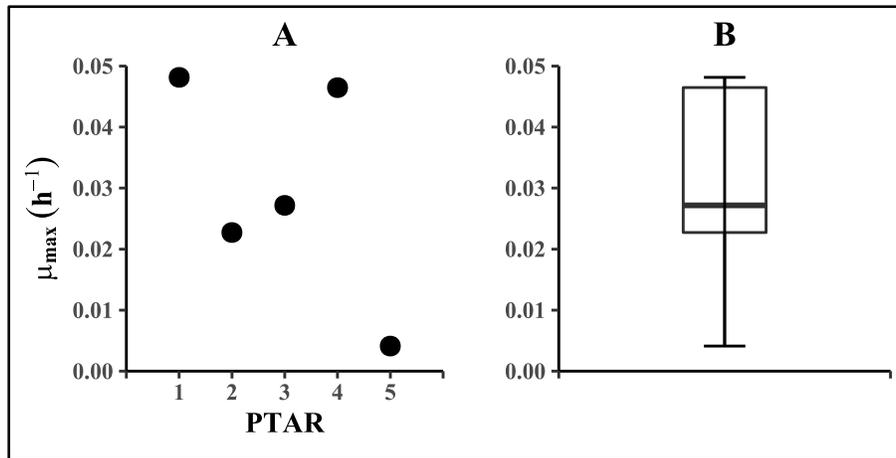


Figura 6.11. Valores determinados de μ_{max} (A) y su dispersión en una gráfica de caja y bigotes (B) correspondientes al promedio de los valores determinados en todas las visitas a cada PTAR.

Tal como mencionado en la presentación de los parámetros cinéticos y estequiométricos, los CV determinados durante este estudio de variación espacial fueron de 40.34% para OUR_{max} , 94.05% para K_S , 35.04% para $Y_{X/S}$, y 54.88% para μ_{max} . Esos valores de CV son mayores a los observados durante los ensayos de variabilidad temporal (19%, 69.07%, 13.36% y 26.9% para OUR_{max} , K_S , $Y_{X/S}$, y μ_{max} , respectivamente). Esos resultados indican que los parámetros cinéticos y estequiométricos en PTAR varían más entre diferentes plantas que en una misma planta, a diferentes fechas, explicándose probablemente con el origen del agua residual que trata cada planta, altamente variable de una región a otra. Adicionalmente, el diseño de las PTAR, así como su volumen útil podrían haber tenido algún impacto sobre los parámetros, aunque en el marco de este estudio no se pudieron establecer correlaciones entre los parámetros de diseño y de control y los parámetros cinéticos y estequiométricos.

6.4. Análisis de Componente Principal

Además de la determinación de cuartiles y del coeficiente de variación, se elaboró un análisis de componente principal (PCA). Este análisis describe la relación que hay **entre** las *variables* observadas. La Figura 6.5 muestra el resultado de este análisis (60% de varianza contemplada en los dos primeros componentes principales). Las *variables* consideradas fueron, además de los parámetros cinéticos determinados, las concentraciones de sustrato y biomasa iniciales (S_0 y X_0 , respectivamente), la temperatura registrada en la muestra B, misma que se empleó para el respectivo experimento de respirometría (T_b), y el porcentaje de remoción biológica (%RB). Este porcentaje se determinó restando la DQO soluble de la muestra C a la DQO soluble de la muestra A.

El cálculo del porcentaje de remoción ofrece soporte adicional al método de obtención de los parámetros cinéticos, además de destacar la estrecha relación entre la biomasa desarrollada a partir del agua residual, y esta agua como sustrato. Este vínculo resalta más al considerar el tiempo de residencia hidráulico: Debido al poco tiempo disponible para visitar una PTAR, la muestra A no contiene el mismo sustrato que ya se encuentra mezclado en el seno del reactor, donde se toma la muestra B. Sin embargo, la composición no parece variar sustancialmente, tal que sea incapaz de ser metabolizada por la biomasa.

6.4.1. Variabilidad Temporal

La Figura 6.12 muestra las variables como vectores, y los valores de cada variable, correspondientes a cada experimento, como puntos. La relación entre y la influencia de cada una de las variables observadas es descrita por la posición y tamaño de cada vector, así como la posición de un vector comparado con otro. Es gracias a los vectores que los puntos en la Figura 6.12 son agrupados, y estos grupos cumplen con la relación entre variables descrita por los vectores más próximos. Los grupos formados no son solamente de un experimento, sino que también varios experimentos son agrupados.

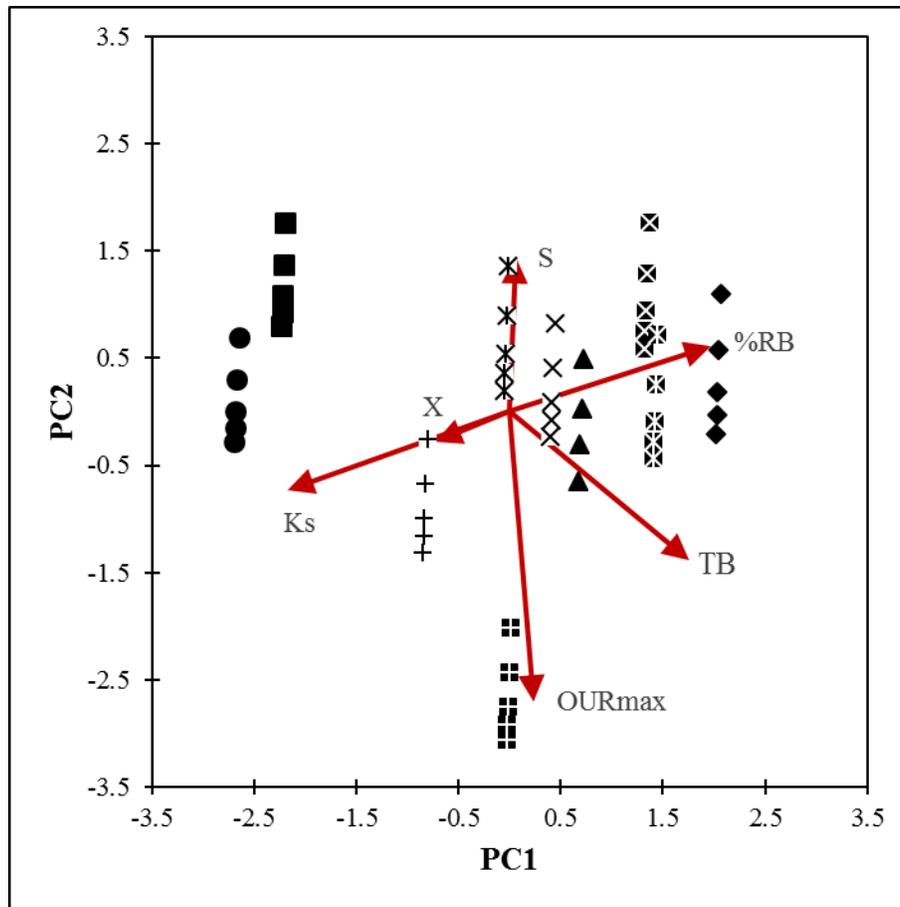


Figura 6.12. Análisis de Componente Principal de OUR_{max} , K_S , X , S , el porcentaje de remoción biológica (%RB) y la temperatura de los experimentos (TB), de las caracterizaciones de las muestras obtenidas de la PTAR Chapultepec, a lo largo de este estudio. (■)Visita 3. (◆) Visita 6. (▲) Visita 7. (×) Visita 8. (✱) Visita 10. (+) Visita 11. (●) Visita 12. (⊠) Visita 13. (✱) Visita 14. (○) Visita 15.

Las relaciones entre variables del PCA, así como su influencia sobre los grupos de experimentos realizados a las muestras de la PTAR Chapultepec, se reúnen en laTabla6.2.

Tabla 6.2. Agrupaciones de los experimentos, relaciones entre variables, y la influencia de las relaciones observadas en las características de las agrupaciones formadas en el análisis de componente principal de la Figura 6.12. El número de marcas indica el grado de influencia.

Grupo	Visitas	$S \propto \%RB$	$\%RB \propto T_B$	$OUR_{max} \propto X$	$OUR_{max} \propto K_S$	$X \propto K_S$	$S \propto 1/OUR_{max}$	$\%RB \propto 1/K_S$	$\%RB \propto 1/X$
i	6, 7, 8, 9, 13, 14	✓✓✓	✓✓				✓✓	✓✓✓	✓✓✓
ii	3, 12							✓	✓
iii	15			✓✓	✓✓	✓	✓✓✓		
iv	11			✓✓✓	✓✓✓	✓✓✓		✓✓✓	✓✓✓

Para analizar los resultados obtenidos, es necesario subrayar que la determinación de parámetros cinéticos en sistemas biológicos es inherentemente complicada: la diferencia entre las condiciones empleadas en cada estudio dificulta la comparación entre resultados. Además de esto, el objeto de estudio son los lodos activados: un número indeterminado de especies microbianas interactuando con un número (y concentración) indefinido de especies químicas. Este ambiente tan variable sugiere dos opciones: buscar la manera de describir la interacción entre la mayoría de los elementos presentes, u optar por una generalización.

La PTAR Chapultepec fue seleccionada para evaluar la variabilidad temporal de los parámetros cinéticos debido a la consistencia en los valores de DQO soluble en la muestra del afluente (muestra A). El grupo más grande (i) observado en la Tabla 6.2 presenta la descripción de la mayoría de las caracterizaciones efectuadas a las muestras de esta PTAR.

Si se descarta la posibilidad de una variación en la composición del afluente, la variabilidad en los parámetros puede ser descrita por factores ambientales. La estructura de los trenes de tratamiento (Figura 1.1) se encuentra abierta a la intemperie, por lo que los cambios de temperatura, en especial las altas temperaturas, tienen un factor determinante (Sims *et al.*, 2012). Por otro lado, las aguas de lluvia no solo pueden afectar el proceso debido a la estructura abierta de los trenes de tratamiento, sino también modificar las concentraciones del agua residual. Las visitas a la PTAR Chapultepec se efectuaron durante casi un año

(octubre de 2017 a julio de 2018), durante el cual se pudieron apreciar cambios climáticos característicos de las estaciones del año.

Como resultado del PCA, en el grupo (i) de la Tabla 6.2 se agrupan 6 de las 10 visitas realizadas a la PTAR Chapultepec. Estas visitas están caracterizadas por las siguientes relaciones entre parámetros:

- a) Porcentaje de remoción biológica directamente proporcional a la temperatura del experimento.
- b) Porcentaje de remoción biológica inversamente proporcional a la constante de afinidad al sustrato.
- c) Porcentaje de remoción biológica inversamente proporcional a la concentración de biomasa.
- d) Concentración de sustrato inversamente proporcional a la velocidad máxima de consumo de oxígeno.

Las relaciones listadas previamente tienen diferentes grados de influencia en el grupo i de la Tabla 6.2. Inicialmente, la relación (a) describe fuertemente al grupo (i). Aun cuando el %RB corresponda a la eficiencia del reactor biológico en la PTAR, describe de manera adecuada una relación con la temperatura previamente reportada (Sims et al., 2012). Este efecto es observable en la relación entre OUR_{max} y la temperatura del experimento, como se parecía en el análisis de componente principal (Figura 6.12).

La relación (b) es también un fenómeno fundamental en el grupo (i). Como se mencionó previamente, el reactor biológico de la PTAR opera, en estricto sentido, de una manera distinta a los microrreactores en los experimentos de respirometría. No obstante, la relación entre K_S y el %RB indican la efectividad del protocolo diseñado para el presente trabajo, y que los parámetros determinados describen adecuadamente la actividad biológica en el reactor biológico, en lo que respecta a la afinidad al sustrato.

La relación (c) caracteriza en la misma medida que la relación (b) al grupo (i). La biomasa fue determinada a partir de la fracción insoluble de la DQO de la muestra B. Como se mencionó previamente, esta determinación es adecuada para tener al sustrato, la biomasa y la actividad biológica en unidades similares. Sin embargo, una alta concentración de biomasa no equivale a una alta actividad biológica. La comunidad microbiana que compone los lodos activados no consiste en su totalidad de microorganismos encargados de la degradación de materia orgánica, y aún entre ellos existen especies más adecuadas para este bioproceso (Park & Noguera, 2004). Aunado a este fenómeno, es necesario considerar el efecto irruptor del agua de lluvia en el afluente, ya que no solo se diluye el afluente, sino que también se arrastran sustancias al drenaje.

Finalmente, la relación (d) describe en menor medida que las relaciones previamente descritas, al grupo (i). La concentración de sustrato en estos experimentos no tuvo una variación sustancial (concentración máxima de $166.13 \pm 11.11 \text{ mg}_{\text{DQO}} \text{ L}^{-1}$). Por ende, se puede considerar la relación entre estas dos variables como resultado de la escala numérica, ya que la variación en los valores de OUR_{max} es sustancial, aunque sean centésimas ($0.02 - 0.03 \text{ mg}_{\text{O}_2} \text{ mg}_{\text{DQO}}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Esta relación es una característica del modelo de Monod: aun cuando aumente la concentración de sustrato, la velocidad de consumo de oxígeno llegará a un máximo de manera asintótica. Inclusive, concentraciones muy altas de sustrato modifican el comportamiento de los microorganismos, cambiando de un estado en el que el sustrato consumido es empleado únicamente para el mantenimiento celular, a una etapa de proliferación (Chudoba *et al.*, 1992).

Continuando con el análisis de resultados del PCA, el grupo (ii) está compuesto por los resultados de la caracterización de las muestras de las visitas 3 y 12. Como lo indica la Tabla 6.2, estas visitas están caracterizadas por las relaciones (b) y (c), descritas previamente.

Los resultados de la visita 15 se encuentran demasiado distantes de los resultados de las demás visitas, por lo que se consideraron un grupo adicional (iii). No obstante, debido a su posición, es también descrito por la relación (d). La OUR_{max} determinada de la visita 11

fue la mas alta para la PTAR Chapultepec ($0.036 \text{ mg}_{\text{O}_2} \text{ mg}_{\text{DQO}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) y a la vez en los experimentos se empleó la menor concentración de S ($141.43 \text{ mg}_{\text{DQO}} \text{ L}^{-1}$ para el experimento compuesto por las muestras A y B en la misma proporción).

Si bien los resultados del grupo (ii) se encuentran entre los vectores para las variables S y K_S , la posición de estos vectores indica que no existe relación entre estas variables. Aunado a esto, los resultados del grupo (iii) describen una relación inversa entre la concentración de sustrato y la OUR_{max} . Esta característica confirma lo descrito previamente, acerca de la composición del agua residual, así como el efecto de una concentración excesiva en el comportamiento de los microorganismos.

El último grupo de la Tabla 6.2 está compuesto por la visita 11, que es descrita principalmente por (e) la relación directamente proporcional entre la velocidad máxima de consumo de oxígeno y la concentración de la biomasa. Aunado a esto, la posición de los resultados de la visita 11 permite asociarlos fuertemente con las relaciones (b) y (c), previamente descritas.

La relación (e) es otra forma de detallar las relaciones (b) y (c), ya que significa que una cantidad mayor de biomasa no representó un aumento en la afinidad de la biomasa al sustrato. Como se describió anteriormente, esta es una característica del modelo de Monod, al igual que corresponde al cambio en el comportamiento de la biomasa.

Existen otras relaciones entre variables del PCA, que no son empleadas para describir a los grupos de resultados, ya que son variables originadas por el mismo cálculo. Tal es el caso de la relación directa entre S y %RB, y entre K_S y OUR_{max} .

Finalmente, el PCA también describe que el eje principal de la variación de los parámetros está relacionado con el ciclo de las estaciones. Siguiendo el orden de los resultados, se puede observar un círculo en dirección de las manecillas del reloj, que inicia en la visita 3 y termina en la visita 10, para repetir una forma similar. Esta es una forma de observar los

fenómenos meteorológicos del cambio de estaciones, así como la intensidad de los cambios en el clima de la Ciudad de México.

En conclusión, el PCA permite visualizar la periodicidad de las condiciones a las que se sometió al cultivo (i.e. lodos activados), la cual es reflejada en los valores obtenidos de los parámetros cinéticos y estequiométricos, en la determinación de la variabilidad espacial. Esto indica que, además de que el protocolo diseñado es sensible a los cambios en las condiciones a las que operan los lodos activados, es robusto para obtener resultados cuando el cultivo o el sustrato son afectados por factores externos a la PTAR.

6.4.2. Variabilidad Espacial

Al igual que para los resultados de la PTAR Chapultepec, se elaboró un análisis de componente principal para evaluar la variabilidad entre los parámetros determinados (Figura 6.13) en las muestras de todas las PTAR visitadas. Para mantener la representatividad de cada PTAR, se tomaron los resultados de la caracterización de 2 muestreos a la PTAR Chapultepec (visitas 8 y 13).

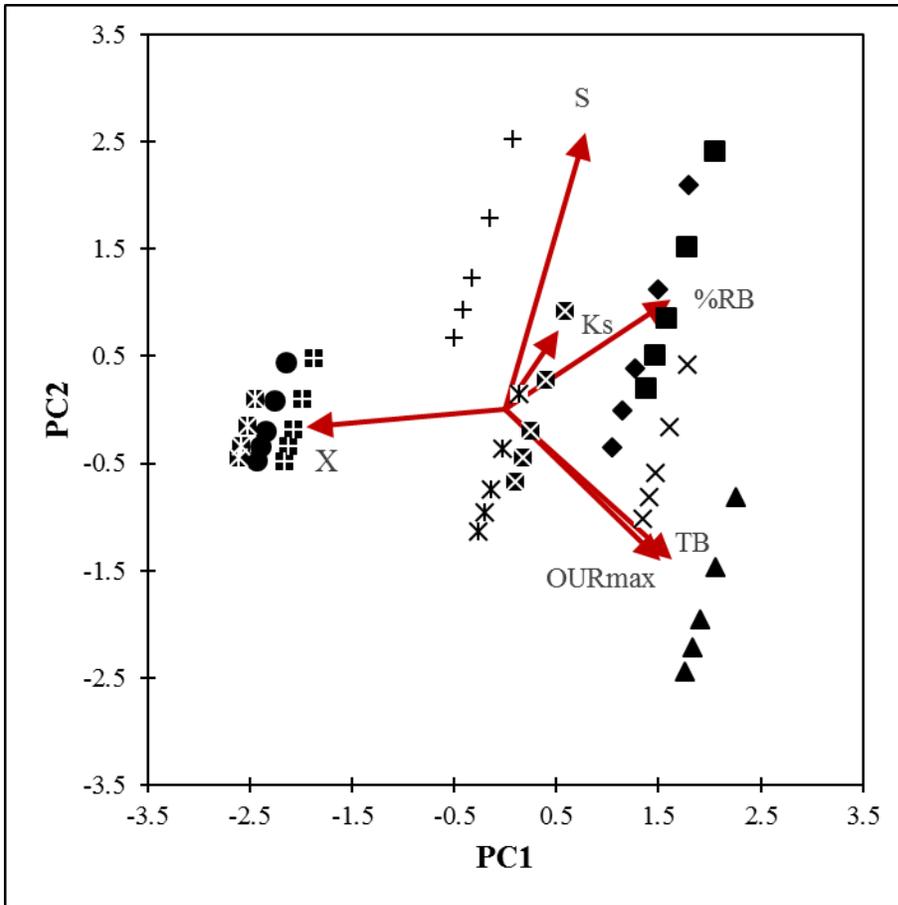


Figura 6.13. Análisis de Componente Principal de OUR_{max} , K_S , X , S , temperatura del experimento (TB) y porcentaje de remoción biológica ($\%RB$). (■) PTAR Chapultepec, visita 8. (◆) PTAR Chapultepec, visita 13. (▲) PTAR San Juan de Aragón, visita 5. (×) PTAR San Juan de Aragón, visita 6. (✱) PTAR San Juan de Aragón, visita 7. (+) PTAR Coyoacán, visita 2. (●) PTAR Cerro de la Estrella, visita 1. (⊠) PTAR Cerro de la Estrella, visita 2. (⊠) PTAR San Luis Tlaxialtmalco, visita 1. () PTAR San Luis Tlaxialtmalco, visita 2.

Las relaciones entre variables del análisis de componente principal, así como su influencia sobre los grupos de experimentos realizados en el presente trabajo, se reúnen en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Agrupaciones de los experimentos, relaciones entre variables, y la influencia de las relaciones observadas en las características de las agrupaciones formadas en el análisis de componente principal de la Figura 6.13. El número de marcas indica el grado de influencia.

Grupo	PTAR	Visitas	$K_S \propto$ $\%RB$	$\%RB \propto$ T_B	$T_B \propto$ OUR_{max}	$\%RB \propto$ $1/X$	$S \propto$ $1/T_B$	$S \propto$ $1/OUR_{max}$
i	Chapultepec	8, 13						
	San Juan de Aragón	6, 7	✓✓✓	✓✓	✓✓	✓✓✓		
	Cerro de la Estrella	2						
ii	Cerro de la Estrella	1						
	San Luis Tlaxiátemalco	1, 2				✓✓✓		
iii	Coyoacán	2					✓	✓
iv	San Juan de Aragón	5		✓	✓✓✓		✓✓✓	✓✓✓

Como resultado del análisis de componente principal, destaca que las relaciones entre variables del análisis de componente principal son las mismas que se observaron en la PTAR Chapultepec (Tabla 6.2). En el grupo (i) de la Tabla 6.3 se agrupan 5 de las 10 visitas consideradas para este análisis. Este grupo de visitas están caracterizadas por las siguientes relaciones entre parámetros:

- Constante de afinidad del sustrato directamente proporcional al porcentaje de remoción biológica.
- Porcentaje de remoción biológica directamente proporcional a la velocidad máxima de consumo de oxígeno.
- Temperatura del experimento directamente proporcional a la velocidad máxima de consumo de oxígeno.
- Porcentaje de remoción biológica inversamente proporcional a la concentración de biomasa.

Cabe destacar que, además de contener las visitas seleccionadas de la PTAR Chapultepec, el grupo (i) también está compuesto por muestreos de otras plantas. La PTAR San Juan de Aragón se encuentra en el poniente de la Ciudad de México. Por otro lado, la PTAR Cerro

de la Estrella se encuentra en la parte sur de la mancha urbana, y destaca por ser la más grande de la Ciudad de México. La infraestructura de esta PTAR es empleada para tratar agua residual proveniente de 5 de las 16 delegaciones de la ciudad. En contraste, las PTAR adicionales en este grupo tienen resultados de otros de sus muestreos que se encuentran en otros grupos. Esto revalida nuestra decisión de tomar la PTAR Chapultepec como la más estable, y adecuada para el estudio de la variabilidad temporal.

En esta ocasión, y a diferencia de la relación $KS\ 1/\%RB$ en los resultados de la PTAR Chapultepec, la constante de afinidad del sustrato tiene una relación directamente proporcional con el porcentaje de remoción biológica (a). Aun cuando en este grupo se contemplen los resultados de las visitas 8 y 13 de la PTAR Chapultepec, esto indica que en el resto de las visitas que conforman el grupo (i) la interacción entre biomasa y sustrato es más eficiente. Puede emplearse esta relación para considerar al agua residual de las PTAR San Juan de Aragón y Cerro de la Estrella como un sustrato de composición menos variada, o con una comunidad microbiana más adecuada para la remoción de la materia orgánica.

La relación (b) es un poco menos estrecha en el grupo (i) que en los resultados de la PTAR Chapultepec. En este análisis de componente principal, se puede considerar la diferencia entre PTAR en cuanto a diseño, lo que puede corresponder a un desempeño diferente para la biomasa. Esto contribuye a lo descrito en la relación (a).

A diferencia de la Figura 6.12, la relación (c) es más estrecha en el análisis de componente principal para los resultados provenientes de todas las PTAR muestreadas. Considerando los resultados de la PTAR Chapultepec, esta relación está describiendo más concisamente a los resultados de las otras PTAR en el grupo (i).

Finalmente, el grupo (i) es característico, al igual que los resultados de la PTAR Chapultepec, por tener una relación inversa entre la concentración de biomasa y el porcentaje de remoción biológica (relación (d)). Se refuerza lo que se detalló previamente, quede esta manera se describe al modelo de Monod, así como la influencia de la proporción sustrato-biomasa que analizó Chudoba *et al.* (1992).

Esta relación (d) también describe adecuadamente los resultados obtenidos de la primera visita a la PTAR Cerro de la Estrella, así como las dos visitas realizadas a la PTAR San Luis Tlaxialtemalco (ii). No obstante, el resto de las relaciones previamente detalladas no describen adecuadamente a este grupo. Además de lo descrito previamente acerca de la PTAR Cerro de la Estrella, la PTAR San Luis Tlaxialtemalco se encuentra en la zona más al sur de la Ciudad de México. Puede que se deba al bajo caudal tratado y al efectuar las visitas en temporada de estiaje, lo que permitió obtener resultados muy similares de esta PTAR.

Los resultados de la PTAR Coyoacán se encuentran distantes del resto, por lo que se consideraron para el grupo (iii). Aun cuando sea de manera tenue, estos resultados se encuentran descritos por las siguientes relaciones entre parámetros:

- e) Concentración de sustrato inversamente proporcional a la temperatura de los experimentos.
- f) Concentración de sustrato inversamente proporcional a la velocidad máxima de consumo de oxígeno.

Estas relaciones entre variables también fueron observadas en los resultados de la PTAR Chapultepec, aunque en ese análisis de componente principal, la relación (f) es más marcada. Aun cuando se encuentren en extremos opuestos, los resultados de la PTAR Coyoacán y de la 5ta visita a la PTAR San Juan de Aragón pueden ser descritos por la relación (f). Es recalable que, en ambas plantas, la densidad poblacional y la localización en la ciudad no son equiparables.

Finalmente, el grupo iv está conformado por la 5ta visita a la PTAR San Juan de Aragón. Además de ser descrito por la relación (f), también puede definirse por la relación (c), y en menor medida por la relación (b). La PTAR San Juan de Aragón tuvo la característica de una operación intermitente, principalmente por efectos de hundimientos diferenciales, alta variación en el caudal del afluente, y contaminación por algas.

Con base en los resultados obtenidos, se puede concluir que los parámetros cinéticos y estequiométricos obtenidos en la determinación de la variabilidad espacial indican que el desempeño de los lodos activados es poco variable. A pesar de evaluar PTAR en diferentes puntos de una de las ciudades más grandes del mundo, el desempeño de varias de ellas es equiparable cuando las condiciones de aireación, agitación y las concentraciones de sustrato no son limitantes para la comunidad microbiana.

6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Al inicio de este trabajo, propusimos el desarrollo de una técnica de microrrespirometría, que permita determinar cuatro parámetros cinéticos y estequiométricos (K_S , OUR_{max} , μ_{max} y $Y_{X/S}$) con lodos de plantas y agua residual reales; *i.e.* realmente encontrados en plantas de tratamiento. Después de desarrollarse, este método se aplicó en una misma planta, en 10 ocasiones, y en varias ocasiones en diferentes plantas, para determinar valores promedio de los parámetros, y establecer variabilidad temporal (una sola planta a varias fechas) y espacial (varias plantas). El método desarrollado mostró ser una herramienta adecuada para la determinación de parámetros cinéticos y estequiométricos en plantas. La validez de los parámetros se confirmó gracias a un coeficiente de correlación del ajuste de un modelo ASM1 simplificado a los datos experimentales, superior a 0.88, en todos los casos.

Ese método nos permitió determinar por primera vez los principales parámetros cinéticos y estequiométricos de plantas de lodos activados, en condiciones reales de aplicación, incluyendo OUR_{max} , K_S , $Y_{X/S}$, y μ_{max} . El método desarrollado, además de permitir la determinación de parámetros cinéticos y estequiométricos, presenta varios atributos que subrayan el potencial del método;

- i) El método es sencillo: consiste simplemente en inyectar muestras de lodos y agua residual en un sistema de 24 microrreactores, sin otra preparación que realizar diluciones entre dos diferentes soluciones. Es por lo tanto un método mucho más sencillo que los métodos tradicionales basados en consumo de sustrato, que requieren la medición de tasas de remoción a diferentes tiempos, con la dificultad adicional de distinguir sustrato y biomasa, en sistemas complejos.
- ii) El método es relativamente rápido: requiere 24 horas de experimentación, y un tiempo relativamente corto de interpretación de resultados, del orden de varias horas.

- iii) El método es relativamente preciso: permite la realización de los ensayos por triplicado, así como el procesamiento de controles positivos y negativos.
- iv) El método es de relativo bajo costo: el sistema de microrreactores utilizado tiene un costo del orden de 200,000 pesos, al cual se debe añadir el costo de una incubadora y de una computadora, estimando el total a 250,000 pesos.
- v) El método es relativamente portátil: el sistema de microrreactores es de dimensión reducida, y requiere de una incubadora de pequeñas dimensiones, pudiendo por lo tanto desplazarse a lugares de interés, como a las instalaciones de una PTAR.

Gracias a la aplicación del método en diferentes plantas y diferentes fechas, pudimos establecer la variabilidad espacial y temporal de los parámetros cinéticos y estequiométricos. Los resultados indicaron que los parámetros cinéticos y estequiométricos en PTAR varían más entre diferentes plantas que en una misma planta, a diferentes fechas, explicándose probablemente con el origen del agua residual que trata cada planta, altamente variable de una región a otra. Adicionalmente, el diseño de las plantas, así como su volumen de operación podrían haber tenido algún impacto sobre los parámetros, aunque en el marco de este estudio no se pudieron establecer correlaciones entre los parámetros de diseño y de control y los parámetros cinéticos y estequiométricos.

Este trabajo es solo una primera etapa en el entendimiento de los parámetros cinéticos y estequiométricos de un modelo no estructurado y no segregado, en este caso el modelo ASM1 simplificado. En efecto, queda por demostrar el funcionamiento en otros tipos de plantas aerobias; *e.g.*, lagunas de estabilización y aireadas, y evaluar el potencial de aplicar ese método en modelos más complejos, como el ASM3, un modelo parcialmente estructurado. Otra perspectiva es el estudio del impacto climático y principalmente de la temperatura, sobre los parámetros cinéticos y estequiométricos, que permitiría establecer la variabilidad de los parámetros a mayor escala.

Al término de este trabajo, consideramos haber establecido un antecedente metodológico importante, abriendo la vía a la mejora de los modelos de plantas de tratamiento de agua y de su calibración.

7. BIBLIOGRAFÍA

Aiba, S., Humphrey, A.E., Millis, N.F., 1965. *Biochemical Engineering* p. 188-190. Academic Press, Inc., New York

Aiba, S., and Hara, M. (1965). Studies on Continuous Fermentation .i. Concept of Mean Cumulative-Age of Microbes. *J. Gen. Appl. Microbiol.* *11*, 25-+.

Aiba, S., Shoda, M., and Nagatani, M. (2000). Kinetics of product inhibition in alcohol fermentation. *Biotechnol. Bioeng.* *67*, 671–690.

Andrews, J.F. (1968). A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. *Biotechnol. Bioeng.* *10*, 707–723.

Chen, C., Guo, W.S., Ngo, H.H., Liu, Y., Du, B., Wei, Q., Wei, D., Nguyen, D.D., and Chang, S.W. (2017). Evaluation of a sponge assisted-granular anaerobic membrane bioreactor (SG-AnMBR) for municipal wastewater treatment. *Renew. Energy* *111*, 620–627.

Chudoba, P., Capdeville, B., and Chudoba, J. (1992). Explanation of Biological Meaning of the So/Xo Ratio in Batch Cultivation. *Water Sci. Technol.* *26*, 743–751.

Clouzot, L., Doumenq, P., Roche, N., and Marrot, B. (2010). Kinetic parameters for 17 α -ethinylestradiol removal by nitrifying activated sludge developed in a membrane bioreactor. *Bioresour. Technol.* *101*, 6425–6431.

CONAGUA (2015). *Inventario de Plantas Municipales de Potabilización y de Tratamiento de Aguas Residuales en Operación* (Ciudad de México: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales).

CONAGUA (2017). *Situación del Subsector Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento* (Ciudad de México: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales).

Contois, D.E. (1959). Kinetics of Bacterial Growth: Relationship between Population Density and Specific Growth Rate of Continuous Cultures. *J. Gen. Microbiol.* *21*, 40–50.

Esquivel-Ríos, I., Ramírez-Vargas, R., Hernández-Martínez, G.R., Vital-Jácome, M., Ordaz-Cortés, A., and Thalasso, F. (2014). A microrespirometric method for the determination of stoichiometric and kinetic parameters of heterotrophic and autotrophic cultures. *Biochem. Eng. J.* *83*, 70–78.

Esquivel-Rios, I., Ramirez-Vargas, R., Hernandez-Martinez, G.R., Vital-Jacome, M., Ordaz, A., and Thalasso, F. (2014). A microrespirometric method for the determination of stoichiometric and kinetic parameters of heterotrophic and autotrophic cultures. *Biochem. Eng. J.* *83*, 70–78.

Grady, C.P.L., Smets, B.F., and Barbeau, D.S. (1996). *Water Res.* *30*, 742–748.

Grady, C.P.L., Magbanua, B.S., Brau, S., and Sanders, R.W. (1997). A simple technique for estimating the contribution of abiotic mechanisms to the removal of synthetic organic chemicals by completely mixed activated sludge.

Haldane, J.B.S. (1957). Graphical Methods in Enzyme Chemistry. *Nature* *179*, 832.

Hauduc, H., Rieger, L., Takács, I., Héduit, A., Vanrolleghem, P.A., and Gillot, S. (2010). A systematic approach for model verification: application on seven published activated sludge models. *Water Sci. Technol.* *61*, 825–839.

Henze, M., Grady, C.P.L., Gujer, W., Marais, G.V.R., and Matsuo, T. (1987). A general model for single-sludge wastewater treatment systems. *Water Res.* *21*, 505–515.

Henze, M., Gujer, W., Takashi, M., and van Loosdrecht, M.C.M. (2000). *Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3* (IWA Publishing).

Hernández-Martínez, G.R., Zepeda, A., Ordaz, A., Sánchez-Catzin, L.A., Estrada-Díaz, Z.D., and Thalasso, F. (2018). High-throughput microrespirometric characterization of activated sludge inhibition by silver nanoparticles. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* *4*, 721–730.

Hernandez-Martinez, G.R., Ortiz-Alvarez, D., Perez-Roa, M., Urbina-Suarez, N.A., and Thalasso, F. (2018). Multiparameter analysis of activated sludge inhibition by nickel, cadmium, and cobalt. *J. Hazard. Mater.* *351*, 63–70.

Hurley, C. (2012). *gclus: Clustering Graphics*.

Kovárová-Kovar, K., and Egli, T. (1998). Growth Kinetics of Suspended Microbial Cells: From Single-Substrate-Controlled Growth to Mixed-Substrate Kinetics. *Microbiol Mol Biol Rev* *62*, 646–666.

Lineweaver, H., and Burk, D. (1934). The Determination of Enzyme Dissociation Constants. *J. Am. Chem. Soc.* *56*, 658–666.

van Loosdrecht, M.C.M., Nielsen, P.H., Lopez-Vazquez, C.M., and Brdjanovic, D. (2016). *Experimental Methods in Wastewater Treatment* (IWA Publishing).

Melcer, H., Bell, J.P., Thompson, D.J., Yendt, C.M., Kemp, J., and Steel, P. (1994). Modeling Volatile Organic Contaminants' Fate in Wastewater Treatment Plants. *J. Environ. Eng.* *120*, 588–609.

Metcalf, E., and Eddy, M. (2013). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*.

Michaelis, L., and Menten, M.M.L. (2013). The kinetics of invertin action: Translated by T.R.C. Boyde Submitted 4 February 1913. *FEBS Lett.* *587*, 2712–2720.

Monod, J. (1949). The growth of bacterial cultures. *Annu. Rev. Microbiol.* *3*, 371–394.

Okpokwasili, G.C., and Nweke, C.O. (2006). Microbial growth and substrate utilization kinetics. *Afr. J. Biotechnol.* *5*, 305–317.

Oliveira, C.S., Ordaz-Cortés, A., Alba, J., Alves, M., Ferreira, E.C., and Thalasso, F. (2009). Determination of Kinetic and Stoichiometric Parameters of *Pseudomonas putida* F1 by Chemostat and In Situ Pulse Respirometry. *Chem. Prod. Process Model.* *4*.

Oliveira, C.S., Ordaz-Cortés, A., Ferreira, E.C., Alves, M., and Thalasso, F. (2011). In situ pulse respirometric methods for the estimation of kinetic and stoichiometric parameters in aerobic microbial communities. *Biochem. Eng. J.* 58–59, 12–19.

Ordaz, A., Oliveira, C.S., Aguilar, R., Carrión, M., Ferreira, E.C., Alves, M., and Thalasso, F. (2008). Kinetic and stoichiometric parameters estimation in a nitrifying bubble column through “in-situ” pulse respirometry. *Biotechnol. Bioeng.* 100, 94–102.

Ordaz-Cortés, A., Oliveira, C.S., Alba, J., Carrión-Jiménez, M., and Thalasso, F. (2011). Determination of apparent kinetic and stoichiometric parameters in a nitrifying fixed-bed reactor by in situ pulse respirometry. *Biochem. Eng. J.* 55, 123–130.

Ordaz-Cortés, A., Thalasso, F., Salgado-Manjárez, E., and Garibay-Orijel, C. (2013). Treatment of wastewater containing high concentrations of terephthalic acid by *Comamonas* sp. and *Rhodococcus* sp.: kinetic and stoichiometric characterization: Treatment of wastewater. *Water Environ. J.* n/a-n/a.

Park, H.-D., and Noguera, D.R. (2004). Evaluating the effect of dissolved oxygen on ammonia-oxidizing bacterial communities in activated sludge. *Water Res.* 38, 3275–3286.

Pawłowski, L. (1994). Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th edition. *Sci. Total Environ.* 142, 227–228.

Plattes, M., Fiorelli, D., Gillé, S., Girard, C., Henry, E., Minette, F., O’Nagy, O., and Schosseler, P.M. (2007). Modelling and dynamic simulation of a pilot-scale moving bed bioreactor for the treatment of municipal wastewater: model concepts and the use of respirometry for the estimation of kinetic parameters. *Water Sci. Technol.* 55, 309.

R Core Team (2018). *R: A Language and Environment for Statistical Computing.*

Ramírez-Vargas, R., Ordaz-Cortés, A., Carrión-Jiménez, M., Hernández-Paniagua, I.Y., and Thalasso, F. (2013). Comparison of static and dynamic respirometry for the determination of stoichiometric and kinetic parameters of a nitrifying process. *Biodegradation* 24, 675–684.

Ramirez-Vargas, R., Ordaz, A., Carrión, M., Hernández-Paniagua, I.Y., and Thalasso, F. (2013). Comparison of static and dynamic respirometry for the determination of stoichiometric and kinetic parameters of a nitrifying process. *Biodegradation* 24, 675–684.

SEGOB (2016). Ley Federal de Derechos (Ciudad de México: Secretaría de Servicios Parlamentarios, Cámara de Diputados).

Sims, A., Gajaraj, S., and Hu, Z. (2012). Seasonal population changes of ammonia-oxidizing organisms and their relationship to water quality in a constructed wetland. *Ecol. Eng.* 40, 100–107.

Spanjers, H., and Vanrolleghem, P. (1995). Respirometry as a tool for rapid characterization of wastewater and activated sludge. *Water Sci. Technol.* 31, 105–114.

Stensel, H.D., Loehr, R.C., and Lawrence, A.W. (1973). Biological Kinetics of Suspended-Growth Denitrification. *J. Water Pollut. Control Fed.* 45, 249–261.

Strous, M., Van Gerven, E., Zheng, P., Kuenen, J.G., and Jetten, M.S.M. (1997). Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (Anammox) process in different reactor configurations. *Water Res.* 31, 1955–1962.

Tziampazis, E., and Sambanis, A. (1994). Modeling of cell culture processes. *Cytotechnology* 14, 191–204.

Vital-Jácome, M., Buitrón-Méndez, G., Moreno-Andrade, I., García-Rea, V., and Thalasso, F. (2016). Microrespirometric determination of the effectiveness factor and biodegradation kinetics of aerobic granules degrading 4-chlorophenol as the sole carbon source. *J. Hazard. Mater.* 313, 112–121.

Vital-Jácome, M., Dochain, D., and Thalasso, F. (2017). Microrespirometric model calibration applied to wastewater processes. *Biochem. Eng. J.* 128, 168–177.

Wade, M.J., Harmand, J., Benyahia, B., Bouchez, T., Chaillou, S., Cloez, B., Godon, J.-J., Moussa Boudjemaa, B., Rapaport, A., Sari, T., et al. (2016). Perspectives in mathematical modelling for microbial ecology. *Ecol. Model.* *321*, 64–74.

Zeng, A.-P., and Deckwer, W.-D. (1995). A kinetic model for substrate and energy consumption of microbial growth under substrate-sufficient conditions. *Biotechnol. Prog.* *11*, 71–79.

(2015). *Work for human development* (New York, NY: United Nations Development Programme).

Anexo 1. Modelo de Lodos Activados No. 1 (ASM1) en su forma matricial.

Componente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Proceso	S_i	S_S	X_i	X_S	$X_{B,H}$	$X_{B,A}$	X_P	S_O	S_{NO}	S_{NH}	S_{ND}	X_{ND}	S_{ALK}	Velocidad del proceso
1 Crecimiento aerobio de heterótrofos		$-\frac{1}{Y_H}$			1			$-\frac{1 - Y_H}{Y_H}$		$-i_{XB}$			$-\frac{i_{XB}}{14}$	$\hat{\mu}_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) X_{B,H}$
2 Crecimiento anóxico de heterótrofos		$-\frac{1}{Y_H}$			1			$-\frac{1 - Y_H}{2.86Y_H}$		$-i_{XB}$			$\frac{1 - Y_H}{14 * 2.86Y_H} - \frac{i_{XB}}{14}$	$\hat{\mu}_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \eta_g X_{B,H}$
3 Crecimiento aerobio de autótrofos						1		$-\frac{4.57 - Y_A}{Y_A}$	$-\frac{1}{Y_A}$	$-i_{XB} - \frac{1}{Y_A}$			$-\frac{i_{XB}}{14} - \frac{1}{7Y_A}$	$\hat{\mu}_A \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_O}{K_{O,A} + S_O} \right) X_{B,A}$
4 "Descomposición" de heterótrofos				$1 - f_P$	-1		f_P					$-i_{XB} - f_P i_{XP}$		$b_H X_{B,H}$
5 "Descomposición" de autótrofos				$1 - f_P$		-1	f_P					$-i_{XB} - f_P i_{XP}$		$b_A X_{B,A}$
6 Amonificación de nitrógeno orgánico soluble										1	-1		$\frac{1}{14}$	$k_a S_{ND} X_{B,H}$
7 "Hidrólisis" de compuestos orgánicos atrapados		1		-1										$k_h \frac{X_S/X_{B,H}}{K_X + (X_S/X_{B,H})} \left[\left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) + \eta_h \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right] X_{B,H}$
8 "Hidrólisis" de nitrógeno orgánico atrapado											1	-1		$\rho_7 \left(\frac{X_{ND}}{X_S} \right)$
Velocidades de conversión observadas	$r_i = \sum_j v_{ij} \rho_j$													
Parámetros estequiométricos: Y_H : Rendimiento heterotrófico Y_A : Rendimiento autotrófico f_P : Fracción de la biomasa que genera productos particulados i_{XB} : Masa de N/masa de DQO en la biomasa i_{XP} : Masa de N/masa de DQO en productos de la biomasa	Materia orgánica soluble inerte	Sustrato fácilmente biodegradable	Materia orgánica particulada inerte	Sustrato difícilmente biodegradable	Biomasa heterotrofa activa	Biomasa autótrofa activa	Productos particulados generados de la muerte celular	Oxígeno (DQO negativa)	Nitrógeno como nitrato y nitrito	Nitrógeno como NH_4^+ + NH	Nitrógeno orgánico soluble biodegradable	Nitrógeno orgánico soluble particulado	Alcalinidad	Parámetros cinéticos: Crecimiento y muerte heterotrófica: $\hat{\mu}_H \cdot K_S, K_{O,H}, K_{NO}, b_H$ Crecimiento y muerte autotrófica: $\hat{\mu}_A \cdot K_{NH}, K_{O,A}, b_H$ Factor de corrección para el crecimiento anóxico de heterótrofos: η_g Amonificación: k_a Hidrólisis: k_h, K_X Factor de corrección para la hidrólisis anóxica: η_h

Anexo 2. Parámetros reportados de tratamiento de aguas residuales en literatura. AR: agua residual. 1. Velocidad máxima específica de consumo de oxígeno ($\text{mg}_s\text{mg}_x^{-1}\text{h}^{-1}$). 2. Velocidad máxima superficial de consumo de oxígeno ($\text{mg}_{\text{O}_2}\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$)

Valor / Intervalo	Sustrato	Cultivo	Referencia
Velocidad máxima específica, μ_{max} (h^{-1})			
0.093	AR sintética	Lodos activados	Vital-Jácome et al., 2017
0.03-0.08	4-clorofenol	Gránulos a partir de lodos activados	Vital-Jácome et al., 2016
0.076 - 0.011	AR sintética	Lodos activados	Esquivel-Ríos et al., 2014
0.231	Ácido tereftálico	Cultivo de <i>Comamonas</i> sp. y <i>Rhodococcus</i> sp.	Ordaz et al., 2013
0.014	Amonio	Lodos nitrificantes	Ramírez-Vargas et al., 2013
0.009	Glucosa	Lodos nitrificantes	Clouzot et al., 2010
0.14 - 0.20	Glucosa	<i>Pseudomonas putida</i> F1	Oliveira et al., 2009
0.25	AR petroquímica	Biopelícula del tratamiento de AR petroquímica	Trojanowicz et al., 2009
0.052	Acetato de sodio	Microorganismos del AR	Plattes et al., 2007
0.011	AR petroquímica	Microorganismos del AR petroquímica	Téllez et al., 2005
Constante de afinidad al sustrato, K_s (mgL^{-1})			
6.24	AR sintética	Lodos activados	Hernández-Martínez et al., 2018
0.24-19.1	AR sintética	Lodos activados	Hernández-Martínez et al., 2018b
3.26	AR sintética	Lodos activados	Vital-Jácome et al., 2017
3.8 – 8.8	4-clorofenol	Gránulos a partir de lodos activados	Vital-Jácome et al., 2016
20.49	AR sintética	Lodos activados	Esquivel-Ríos et al., 2014
19.12	Ácido tereftálico	Cultivo de <i>Comamonas</i> sp. y <i>Rhodococcus</i> sp.	Ordaz et al., 2013
1.15	Amonio	Lodos nitrificantes	Ramírez-Vargas et al., 2013
30	AR sintética	Biopelícula a partir de lodos activados	Ordaz et al., 2012
17.9	AR sintética	Lodos activados	Oliveira et al., 2011

Anexo 2. Parámetros reportados de tratamiento de aguas residuales en literatura (continuación). AR: agua residual. 1. Velocidad máxima específica de consumo de oxígeno ($\text{mg}_\text{S}\text{mg}_\text{x}^{-1}\text{h}^{-1}$). 2. Velocidad máxima superficial de consumo de oxígeno ($\text{mg}_\text{O}_2\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$)

Valor / Intervalo	Sustrato	Cultivo	Referencia
Constante de afinidad al sustrato, K_s (mgL^{-1})			
0.30	Amonio y bicarbonato	Lodos nitrificantes	Ordaz et al., 2011
4.86 - 9.30	Glucosa	<i>Pseudomonas putida</i> F1	Oliveira et al., 2009
9.4	AR petroquímica	Biopelícula del tratamiento de AR petroquímica	Trojanowicz et al., 2009
0.48	Amonio	Lodos nitrificantes	Ordaz et al., 2008
1.61	Acetato de sodio	Microorganismos del AR	Plattes et al., 2007
2.0	AR petroquímica	Microorganismos del AR petroquímica	Téllez et al., 2005
Velocidad máxima de consumo de oxígeno, OUR_{max} ($\text{mg}_\text{S}\text{L}^{-1}\text{h}^{-1}$)			
0.018 ¹	AR sintética	Lodos activados	Hernández-Martínez et al., 2018
0.0005-0.019	AR sintética	Lodos activados	Hernández-Martínez et al., 2018b
0.050	AR sintética	Lodos activados	Vital-Jácome et al., 2017
1,300 ²	AR sintética	Lodos activados convertidos en biopelícula	Ordaz et al., 2012
257.1	Amonio y bicarbonato	Lodos nitrificantes	Ordaz et al., 2011
53.55	Amonio	Lodos nitrificantes	Ordaz et al., 2008
20.4	Amonio	Lodos nitrificantes	Ramírez-Vargas et al., 2013
Rendimiento celular, $Y_{x/s}$ ($\text{mg}_\text{S}\text{mg}_\text{x}^{-1}$)			
0.221	AR sintética	Lodos activados	Esquivel-Ríos et al., 2014
0.32	Ácido tereftálico	Cultivo de <i>Comamonas</i> sp. Y <i>Rhodococcus</i> sp.	Ordaz et al., 2013
0.26	Amonio	Lodos nitrificantes	Ramírez-Vargas et al., 2013
0.18	Amonio y bicarbonato	Lodos nitrificantes	Ordaz et al., 2011

Anexo 3. Calendario de visitas realizadas a las PTAR de la Ciudad de México, durante el presente trabajo

Fecha	PTAR	Visita
18-Oct-2017	Chapultepec	1
07-Nov-2017	Chapultepec	2
22-Nov-2017	Chapultepec	3
29-Nov-2017	Chapultepec	4
07-Dic-2017	San Juan de Aragón	1
06-Mar-2018	Chapultepec	5
08-Mar-2018	San Juan de Aragón	2
13-Mar-2018	Cerro de la Estrella	1
15-Mar-2018	Coyoacán	1
03-Abr-2018	San Luis Tlaxialtemalco	1
10-Abr-2018	Chapultepec	6
12-Abr-2018	San Juan de Aragón	3
02-May-2018	Chapultepec	7
15-May-2018	Chapultepec	8
17-May-2018	Cerro de la Estrella	2
22-May-2018	San Luis Tlaxialtemalco	2
29-May-2018	Chapultepec	9
31-May-2018	San Juan de Aragón	3
07-Jun-2018	Chapultepec	10