

## REMOCION DE CROMO HEXAVALENTE MEDIANTE BARROS ACTIVADOS: MODELADO MATEMATICO

Edgardo M. Contreras<sup>1</sup>, A. Micaela Ferro Orozco<sup>1</sup>, Noemí E. Zaritzky<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA) CCT La Plata CONICET - Fac. de Cs. Exactas, UNLP. 47 y 116 (B1900AJJ) - La Plata, Argentina. <sup>2</sup>Fac. de Ingeniería, UNLP. 47 y 1 (B1900AJJ) - La Plata, Argentina.

### Resumen

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar un modelo matemático que permita predecir la cinética de remoción de cromo hexavalente (Cr) en sistemas batch mediante barros activados bajo diferentes condiciones de operación. La cinética de crecimiento microbiano fue modelada con una expresión tipo Monod, con doble limitación tanto en sustrato carbonáceo (S) como en la fuente de nitrógeno (N). Para simular la fase de latencia se asumió que la biomasa se compone de una fracción inactiva ( $X_{NG}$ ) la cual se adapta para generar una biomasa metabólicamente activa ( $X_G$ ) con una cinética de primer orden. Se asumió que el consumo de S, N y parte del Cr es proporcional a la velocidad de crecimiento y la presencia de un producto (P) microbiano soluble el cual aporta una cierta DQO residual. El modelo propuesto fue ajustado empleando datos experimentales obtenidos previamente en ensayos de remoción de Cr mediante barros activados obteniéndose una predicción satisfactoria. De esta manera, el modelo pudo representar correctamente el efecto de las concentraciones iniciales de X, S, y N en la cinética de remoción de Cr, DQO y crecimiento de biomasa. La remoción de Cr es el resultado de un proceso asociado al crecimiento de la biomasa, el cual se detiene cuando se agota N o S, y otro proceso asociado a la oxidación de la biomasa por parte del Cr, más lento que el primero, pero independiente de S o N. Así, la velocidad de remoción de Cr en ausencia de S y N es inferior a la velocidad en presencia de ambos sustratos. El modelo predice que cuando se agota S, la biomasa decae y aumenta la concentración de N, mientras que si se agota N pero no S, no se produce decaimiento de biomasa. Se determinó una relación No:So crítica la cual puede ser empleada para optimizar la remoción de Cr mediante el ajuste de la relación No:So del agua residual.

### Marco teórico

El cromo ha sido designado como un contaminante prioritario por U.S. EPA debido a su carcinogenicidad y mutagenicidad. Debido a su elevada solubilidad, el Cr(VI) puede persistir en ambientes acuáticos. Sin embargo, como es un potente oxidante, puede reducirse por la presencia de materia orgánica u otros agentes reductores a la forma trivalente; por lo tanto, su tiempo de vida medio dependerá de los compuestos reductores presentes en el medio (U.S. EPA, 1998).

Gran cantidad de industrias tales como metalúrgicas, galvanoplastia y cromados, curtiembres y químicas utilizan cromo y sus compuestos generando aguas residuales con elevado contenido de dicho metal. Las metodologías convencionales para el tratamiento de AR que contengan Cr(VI) incluyen su reducción a Cr(III) y posterior precipitación como  $Cr(OH)_3$  en condiciones alcalinas, o su remoción por intercambio iónico y adsorción. Recientemente, la búsqueda de nuevas tecnologías ha centrado su atención sobre la biotransformación de metales (Philip y col., 1998). La utilización de cultivos mixtos,

como por ejemplo barros activados, para la remoción de Cr(VI) es una tecnología económicamente viable y prometedora. En trabajos anteriores (Ferro Orozco y col., 2007a,b; 2008a,b) se identificaron las principales variables que afectan la remoción microbiana de Cr(VI). Se determinó que para obtener una alta eficiencia de remoción de Cr(VI) se requería de la presencia de una biomasa metabolitamente activa, sustrato carbonáceo y una fuente de nitrógeno adecuadas. La utilización de procesos biológicos para el tratamiento de aguas residuales requiere el desarrollo de modelos matemáticos que permitan el diseño, control y operación de dichos procesos. El conocimiento de la cinética de remoción de Cr(VI) es importante para la optimización de las condiciones operativas del proceso.

## Objetivos

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar un modelo matemático que permita predecir la cinética de remoción de cromo hexavalente en sistemas batch mediante barros activados.

## Metodología

### Desarrollo del modelo

La cinética de crecimiento de la biomasa fue modelada con una expresión tipo Monod, con doble limitación en sustrato carbonáceo (S) y en fuente de nitrógeno (N). Para simular la fase de latencia, observada en todo experimento batch, se asumió que la biomasa esta compuesta por una fracción inactiva ( $X_{NG}$ ) la cual se adapta al medio para generar una biomasa metabolitamente activa ( $X_G$ ); esta ultima es la responsable del crecimiento, consumo de sustrato carbonáceo, de fuente de nitrógeno y al consumo de cromo hexavalente (Cr) asociado al crecimiento. Se propuso una cinética de primer orden para este proceso de adaptación. La suma de  $X_G$  y  $X_{NG}$  corresponde a la concentración total de biomasa ( $X_T$ ), usualmente determinada como sólidos suspendidos totales (SST).

Se asumió que el consumo de S, N y una parte del Cr es proporcional a la velocidad de crecimiento de la biomasa. Por otra parte, se observó que al final de proceso batch, cuando el crecimiento se detiene por agotamiento de la fuente de carbono (S), se observa que los valores de DQO soluble ( $DQO_S$ ) son aproximadamente 250 – 350 mg L<sup>-1</sup> la cual se atribuyó a la presencia de productos (P) microbianos solubles. Por esta razón, se asumió que el valor de  $DQO_S$  es:  $DQO_S = S + P$ , ambos expresados en unidades DQO. De esta forma, los balances de materia para la biomasa ( $X_{NG}$ ,  $X_G$ ), sustrato carbonáceo (S), fuente de nitrógeno (N), producto (P) y cromo hexavalente (Cr) son los siguientes:

$$\frac{dX_{NG}}{dt} = -k_A X_{NG} \quad (1)$$

$$\frac{dX_G}{dt} = \left[ \mu_m \left( \frac{S}{K_S + S} \right) \left( \frac{N}{K_N + N} \right) - k_d \right] X_G + k_A X_{NG} \quad (2)$$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu_m}{Y_{X/S}^T} \left( \frac{S}{K_S + S} \right) \left( \frac{N}{K_N + N} \right) X_G \quad (3)$$

$$\frac{dN}{dt} = -i_B \left[ \mu_m \left( \frac{S}{K_S + S} \right) \left( \frac{N}{K_N + N} \right) - k_d \right] X_G \quad (4)$$

$$\frac{dP}{dt} = Y_{P/S} \frac{\mu_m}{Y_{X/S}^T} \left( \frac{S}{K_S + S} \right) \left( \frac{N}{K_N + N} \right) X_G \quad (5)$$

$$\frac{dCr}{dt} = - \left[ q_{CrM} \left( \frac{S}{K_S + S} \right) \left( \frac{N}{K_N + N} \right) X_G + q_{CrE} (X_G + X_{NG}) \right] \left( \frac{Cr}{K_{Cr} + Cr} \right) \quad (6)$$

donde  $k_A$  ( $h^{-1}$ ) es la constante de activación o adaptación de la biomasa,  $\mu_m$  ( $h^{-1}$ ) es la velocidad específica máxima de crecimiento,  $K_S$  ( $mgDQO L^{-1}$ ) es la constante de semisaturación para el sustrato carbonáceo,  $K_N$  ( $mgN L^{-1}$ ) es la constante de semisaturación para la fuente de nitrógeno,  $k_d$  ( $h^{-1}$ ) es la constante de decaimiento endógeno,  $Y_{X/S}^T$  ( $mgSST mgDQO^{-1}$ ) es el rendimiento verdadero de biomasa,  $i_B$  ( $mgN mgSST^{-1}$ ) es el contenido de nitrógeno de la biomasa,  $Y_{P/S}$  ( $mgDQO mgDQO^{-1}$ ) es el rendimiento del producto,  $q_{CrM}$  ( $mgCr mgSST^{-1} h^{-1}$ ) es la velocidad específica de consumo de cromo asociada al metabolismo,  $K_{Cr}$  ( $mgCr L^{-1}$ ) es la constante de semisaturación para este proceso y  $q_{CrE}$  ( $mgCr mgSST^{-1} h^{-1}$ ) es la velocidad específica de consumo de cromo en ausencia de sustratos.

La ecuación (1) corresponde al proceso de adaptación (fase de latencia) de los microorganismos. La ecuación (2) tiene tres términos, los dos primeros corresponden al crecimiento y decaimiento de la biomasa respectivamente, el tercero representa la adaptación de los microorganismos. El consumo de S está representado por la ecuación (3). El balance de materia para N (ec. 4) tiene dos términos, uno de consumo asociado a la síntesis de biomasa, y otro de producción, asociado al decaimiento de la misma. La ecuación (5) corresponde a la generación del P asociado al crecimiento. Finalmente, la ecuación (6) representa el consumo de Cr y tiene dos términos: el primero representa el consumo de Cr asociado al metabolismo microbiano; el segundo término representa el consumo de Cr en ausencia de sustratos.

### Estimación de los coeficientes del modelo

Se empleó el programa GEPASI 3.21 (Mendes, 1993) para resolver el sistema de ecuaciones propuesto (ecs. 1 a 6) y ajustar el modelo a datos experimentales. Para la integración del modelo el programa emplea la rutina LSODA (Livermore Solver of Ordinary Differential Equations). Para el ajuste del modelo se empleó el módulo de optimización Multistart, el cual emplea el método Levenberg-Marquardt como optimizador local.

### Resultados

Para la estimación de los coeficientes del modelo se emplearon datos experimentales obtenidos en trabajos anteriores (Ferro Orozco y col., 2008b); en tales experimentos se estudió el efecto de la concentración de fuente de N en la cinética de remoción de Cr, el crecimiento de biomasa y la utilización de sustrato carbonáceo y fuente de N. Con el objeto de reducir los errores asociados al ajuste del modelo, algunos coeficientes fueron tomados de la literatura (Tabla 1). En particular, al fijar las constantes de semisaturación  $K_S$ ,  $K_N$  y  $K_{Cr}$  se obtiene una mejor estimación  $\mu_{max}$  y de los rendimientos ( $Y_{X/S}$ , etc.). Asimismo, se asumieron las siguientes condiciones iniciales:  $X_{NG} = X_0$ ,  $X_G = 0$ ,  $S = S_0$ ,  $P = 0$ ,  $Cr = Cr_0$ . Como puede observarse en los ejemplos mostrados en la Figura 1, el modelo propuesto ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales. Además, los coeficientes de correlación obtenidos para los valores del

modelo en función de los datos experimentales fueron los siguientes:  $r^2_{Cr} = 0.9562$ ,  $r^2_{DQOs} = 0.9720$ ,  $r^2_N = 0.9423$ ,  $r^2_{SST} = 0.8624$ . En la Tabla 1 se presentan los coeficientes obtenidos mediante el procedimiento de ajuste.

Tabla 1. Coeficientes del modelo propuesto empleados en todas las simulaciones

Coeficiente	Unidades	Valor	Referencia
$K_S$	(mgDQO L <sup>-1</sup> )	200	Ferro Orozco y col. (2008c)
$K_N$	(mgN L <sup>-1</sup> )	10	Contreras y col. (2008)
$K_{Cr}$	(mgCr L <sup>-1</sup> )	1	Ferro Orozco y col. (2008a)
$i_B$	(mgN mgSST <sup>-1</sup> )	0.12	Irvine y Bryers (1985)
$k_A$	(h <sup>-1</sup> )	0.010	Este trabajo
$\mu_{max}$	(h <sup>-1</sup> )	0.023	Este trabajo
$k_d$	(h <sup>-1</sup> )	0.005	Este trabajo
$Y_{X/S}^T$	(mgSST mg DQO <sup>-1</sup> )	0.315	Este trabajo
$Y_{P/S}$	(mgDQO mg DQO <sup>-1</sup> )	0.059	Este trabajo
$q_{CrM}$	(mgCr mgSST <sup>-1</sup> )	$2.1 \times 10^{-4}$	Este trabajo
$q_{CrE}$	(mgCr mgSST <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$4.4 \times 10^{-6}$	Este trabajo

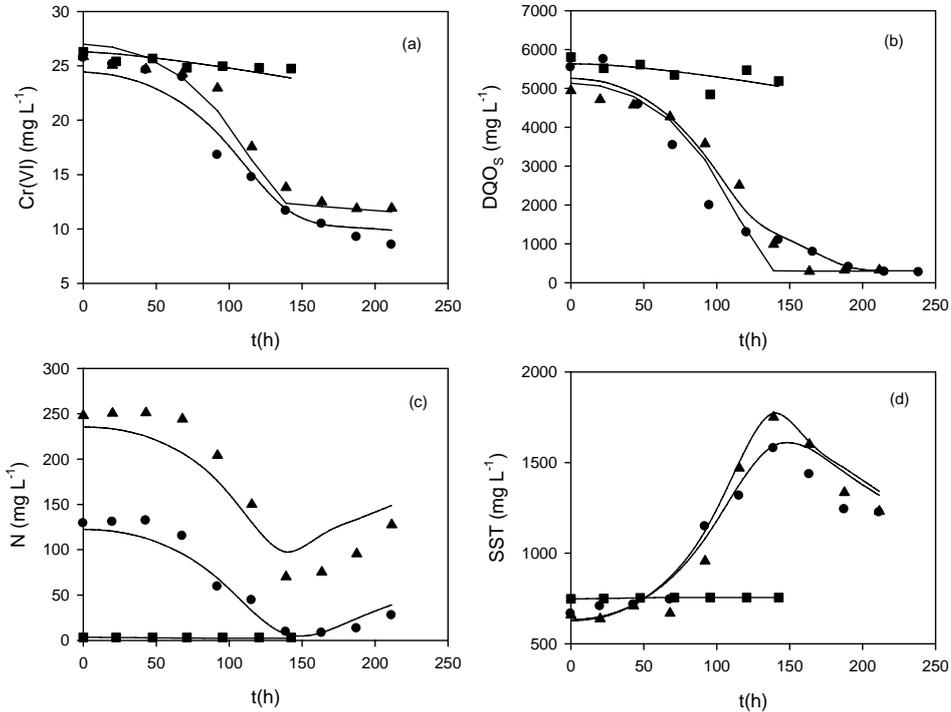


Figura 1. Ejemplos de la variación de (a) Cr, (b) DQOs, (c) fuente de N y (d) biomasa (d) en función del tiempo para diferentes concentraciones iniciales de N: 0 (■), 130 (●), 250 (▲). Las líneas representan el modelo propuesto empleando los coeficientes de la Tabla 1. Los datos son de Ferro Orozco y col. (2008b).

Es importante destacar que el modelo propuesto permitió representar adecuadamente los siguientes resultados experimentales informados en trabajos previos (Ferro Orozco y col., 2007a,b; 2008a,b):

- 1.- La remoción de cromo hexavalente (Cr) mediante barras activados en sistemas batch en ausencia de sustrato carbonáceo (S) y de fuente de nitrógeno (N) es muy lenta en comparación con la remoción en presencia de ambos sustratos (Fig. 1a) (Ferro Orozco y col., 2007a, 2008a).
- 2.- Durante los ensayos de remoción de Cr hay crecimiento de biomasa y consumo de sustrato carbonáceo y de fuente de nitrógeno (Fig. 1b,c,d) (Ferro Orozco y col., 2007b, 2008b).
- 3.- La velocidad de remoción de Cr se incrementa con el aumento de la concentración inicial de biomasa (Ferro Orozco y col., 2007b).
- 4.- Cuando hay un aumento significativo de la biomasa, las curvas de remoción de Cr presentan tres fases similares a las fases de crecimiento de un microorganismo en sistemas batch. La remoción de Cr es el resultado de dos procesos simultáneos. Una parte de la remoción esta asociada al crecimiento y, al igual que este último, se detiene cuando en el medio se agotan tanto S como N. El segundo proceso esta asociado a la oxidación de la biomasa por parte del Cr; este proceso es mas lento que el primero pero se produce aun en ausencia de S o N (Ferro Orozco y col., 2007b, 2008b).
- 5.- Cuando se agota S se observa decaimiento de la biomasa, probablemente por lisis bacteriana; esto produce además un aumento en la concentración de N. Por el contrario, si se agota la fuente de N pero no S, no se produce decaimiento de la biomasa (Fig. 1c,d) (Ferro Orozco y col., 2008b)

La Figura 2 muestra las simulaciones obtenidas con el modelo propuesto para diferentes condiciones iniciales. La condición 1 corresponde a la ausencia de ambos sustratos (S y N) mientras que en la condición 2 hay sustrato carbonáceo pero no fuente de nitrógeno; en ambos casos no hay crecimiento microbiano. En la condición 3 se simula el efecto del agregado una fuente de N pero en baja concentración con relación a S, tal que el crecimiento sea limitado en N; en las simulaciones correspondientes a la condición 4 se agrega exceso de N con relación a S. Los resultados de las simulaciones demuestran que la velocidad de consumo de Cr en ausencia de S o N (Fig. 2, condición 1) es muy inferior a la velocidad en presencia de S y ausencia de N (Fig. 2, condición 2) o en presencia de ambos sustratos (Fig. 2, condición 3 y 4). En la Figura 2 puede notarse claramente que la remoción de Cr es el resultado de un proceso asociado al crecimiento de la biomasa, el cual se detiene cuando se agota N (a las 100 hs. para la condición 3) o S (a las 125 hs. para la condición 4) y otro proceso mas lento que el primero pero continua aún en ausencia de S o N. También puede observarse que el modelo predice que cuando se agota S, la biomasa decae y aumenta la concentración de N (Fig. 2, condición 4), mientras que si se agota la fuente de N pero no S, no se observa decaimiento de la biomasa (Fig. 2, condición 3).

El modelo se empleó para estudiar el efecto de la relación inicial No:So en la remoción de Cr. En la Figura 3 puede observarse que el porcentaje de remoción de Cr depende tanto de la concentración inicial de S como de la relación No:So. En general, al incrementar So se obtienen mayores eficiencias de remoción de Cr. Asimismo, para un valor de So dado, la remoción de Cr aumenta con el incremento de la relación No:So, debido a una limitación en la fuente de N. Sin embargo, a partir de una cierta relación No:So crítica el porcentaje de Cr removido se mantiene constante y solamente puede ser aumentado si se incrementa S. Los cálculos indican que el valor de esta relación No:So crítica se encuentra entre 0.012 y 0.015 gN/gDQO. Esta relación puede ser empleada con

el objeto de optimizar la remoción de Cr mediante barros activados mediante la composición del agua residual en términos su relación No:So. Cuando un agua residual tiene relación No:So < No:So crítica, la remoción de Cr puede aumentarse mediante el agregado de una fuente de N. Sin embargo, mediante un exceso de N tal que la relación No:So del agua residual supere este valor crítico no se obtiene una mejora significativa en la remoción de Cr; en ese caso, la eficiencia de remoción de Cr solo puede incrementarse si se aumenta So.

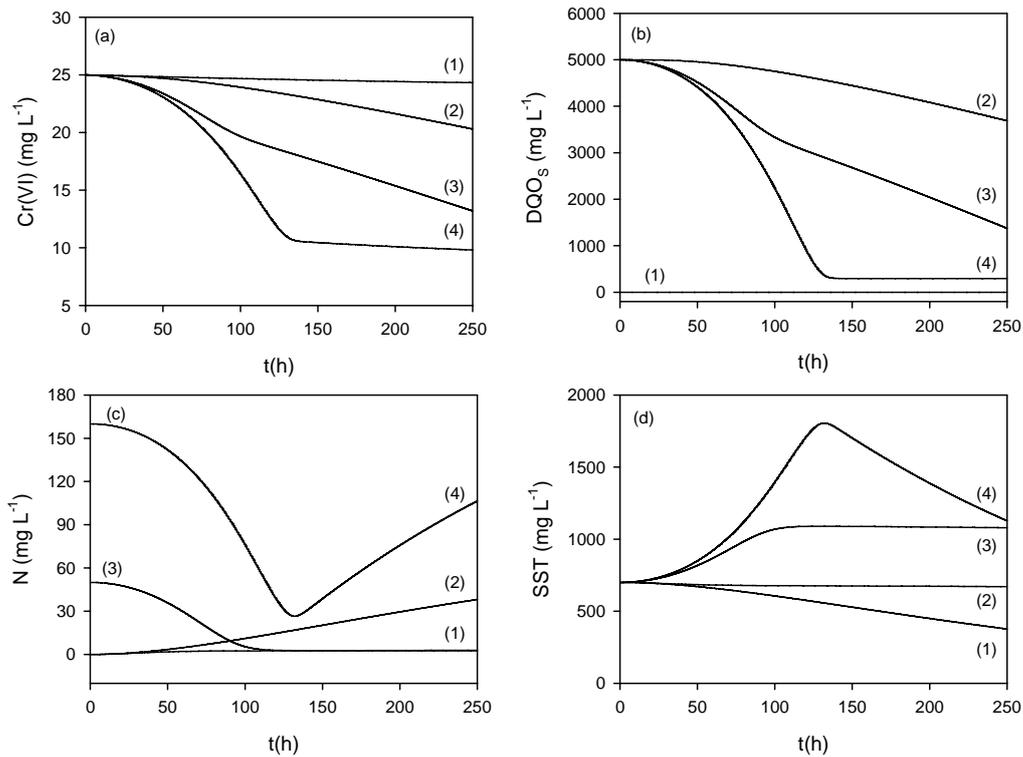


Figura 2. Predicciones del modelo para la variación de las concentraciones de (a) Cr, (b) DQO<sub>s</sub>, (c) fuente de N y (d) biomasa total ( $X_T$ ) en función del tiempo para diferentes condiciones iniciales: (1) S = 0, N = 0; (2) S = 5000, N = 0; (3) S = 5000, N = 50 (limitación en N); (4) S = 5000, N = 160 (limitación en S).

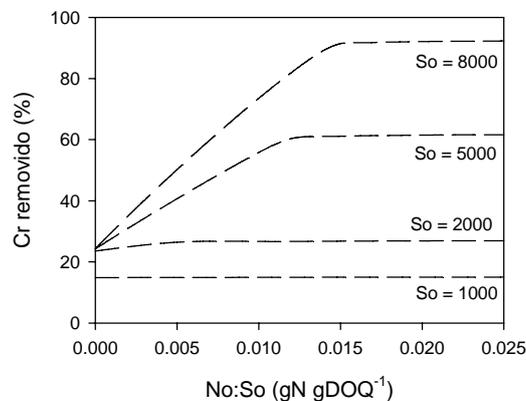


Figura 3. Efecto de la relación N:S inicial (No:So) en la eficiencia de remoción de Cr para diferentes concentraciones iniciales de sustrato carbonáceo (S).

## Conclusiones

En el presente trabajo se desarrolló un modelo matemático que permita predecir la cinética de remoción de Cr en sistemas batch mediante barros activados bajo diferentes condiciones de operación.

El modelo desarrollado pudo representar correctamente el efecto de la concentración iniciales de biomasa, sustrato carbonáceo y fuente de nitrógeno en la cinética de remoción de Cr, DQO y crecimiento de biomasa.

Se determinó una relación No:So crítica = 0.012 - 0.015 gN/gDQO del agua residual, la cual puede ser empleada para optimizar la remoción de Cr. Cuando la relación No:So < No:So crítica, la remoción de Cr puede aumentarse mediante el agregado de una fuente de N al agua residual. Cuando la relación No:So del agua residual supera este valor crítico, la eficiencia de remoción de Cr solo puede mejorarse mediante un incremento de la concentración de sustrato carbonáceo.

## Bibliografía

- Contreras, E.M.; Ruiz, F.; Bertola, N.C. (2008). Kinetic modelling of inhibition of ammonia oxidation by nitrite under low dissolved oxygen conditions. *Journal of Environmental Engineering*, 134(3), 184-190.
- Ferro Orozco, A.M.; Contreras, E.M.; Bertola, N.C; Zaritzky, N.E. (2007a) Hexavalent chromium removal using aerobic activated sludge batch systems added with powdered activated carbon. *Water SA*, 33(2), 239-244.
- Ferro Orozco, A.M.; Contreras, E.M.; Bertola, N.C; Zaritzky, N.E. (2007b) Efecto de la concentración inicial de biomasa y de distintos sustratos en la reducción de Cr(VI) por barros activados. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 91, 69-74.
- Ferro Orozco, A.M.; Contreras, E.M.; Zaritzky, N.E. (2008a) Modelling Cr(VI) removal by a combined carbon-activated sludge system. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 46-52.
- Ferro Orozco, A.M.; Contreras, E.M.; Zaritzky, N.E. (2008b) Efecto de la concentración de la fuente de nitrógeno en la reducción de Cr(VI) por barros activados. Presentado en: 16<sup>avo</sup> Congreso Argentino de Saneamiento y Medio Ambiente (Buenos Aires, Argentina). En CD.
- Ferro Orozco, A.M.; Contreras, E.M.; Zaritzky, N.E. (2008c) Modeling the effect of powdered activated carbon addition in activated sludge reactors treating dairy wastewater. Presentado en: 10th International Congress of Engineering and Food - ICEF10 (Viña del Mar, Chile). En CD.
- Irvine, R.L.; Bryers, J.D. (1985) Stoichiometry and kinetics of waste treatment. En: *Comprehensive Biotechnology*. Vol. 4. (C.W. Robinson, J.A. Howell, editores). Pergamon, New York. Cap. 41, pp. 757-772.
- Mendez, P. (1993) GEPASI: A software package for modelling the dynamics, steady states and control of biochemical and other systems. *Comput. Applic. Biosci.*, 9, 563-571.
- Philip, L.; Iyengar, L.; Venkobachar, C. (1998) Cr(VI) reduction by *Bacillus coagulans* isolated from contaminated soils. *J. Environ. Eng.*, 124, 1165-1170.
- U.S. EPA (1998) Toxicological Review of Hexavalent Chromium (CAS No. 18540-29-9) U.S. Environmental Protection Agency. Washington DC.