

Effect of high sulfate on thermophilic anaerobic digestion of synthetic waste

Sammy Daza¹, Edixon Gutiérrez², Andrés Galindo¹, Jhonny Pérez¹,
Roberto Rojano¹ y Enrique Toncel¹

¹Departamento de Ingeniería Ambiental, Universidad de La Guajira, Colombia.
E-mail: sadadare@Yahoo.com

²Departamento de Ingeniería Ambiental, Universidad del Zulia, Apartado 526, Venezuela.
E-mail: egutierr@luz.ve

Abstract

A thermophilic anaerobic treatment of different synthetic wastes was carried out to evaluate the competition for available substrates between sulfate reducing bacteria (SRB) and methane producing bacteria (MPB) under excess sulfate conditions, and to verify methanogenic inhibition from microbial reduction of sulfate, which leads to decrease of methane production, and eventually system failure. The inhibition was achieved at 533.3 mg/L SO_4^{2-} -S for fatty, 1166.7 mg/L SO_4^{2-} -S for carbohydrate and protein, and 1500 mg/L SO_4^{2-} -S for mixtures 1 and 2. The MPB and SRB were very competitive at values of 66.7 mg/L SO_4^{2-} -S for mixture 1, 133.3 mg/L SO_4^{2-} -S for protein, 266.7 mg/L SO_4^{2-} -S for carbohydrate and mixture 2. On other hand, a value of 95% in the flow electrons for the SRB was obtained into the reactor filled with fatty.

Key words: Anaerobic treatment, competition, methane-producing bacteria, sulfate-reducing bacteria, thermophilic.

Efectos del sulfato sobre la digestión anaerobia termofílica de desechos sintéticos

Resumen

En esta investigación se analizó a la digestión anaerobia termofílica de compuestos orgánicos sintéticos y se evaluó la competencia por el sustrato entre las bacterias sulfatogénicas (BRS) y las metanogénicas (BPM). Adicionalmente se determinó las concentraciones de sulfato inhibitorias de la fase metanogénica. Estos valores fueron iguales a 533.3 mg/L SO_4^{2-} -S para el lípido, 1166.7 mg/L SO_4^{2-} -S para el carbohidrato y la proteína y 1500 mg/L SO_4^{2-} -S para las dos mezclas. El porcentaje de metano disminuyó en un 99, 97, 83, 83 y 80% para el carbohidrato, lípido, proteína, mezcla 1 y mezcla 2, respectivamente. Las BRS y BPM fueron muy competitivas a valores de 66.7 mg/L SO_4^{2-} -S para la mezcla 1; 133.3 mg/L SO_4^{2-} -S para la proteína; y 266.7 mg/L SO_4^{2-} -S para el carbohidrato y la mezcla 2. En el reactor con lípido siempre se presentó un flujo de electrones mayor a 95% para las BRS.

Palabras clave: Bacterias metanogénicas, bacterias sulfatogénicas, digestión anaerobia termofílica.

Introducción

En el tratamiento anaerobio de efluentes industriales provenientes de destilerías, industria del papel, aceite comestible, petroquímicas, minería, productos agrícolas y procesadoras de

alimentos de mar, se puede evidenciar cierto tipo de problema de inestabilidad e ineficiencia atribuido a la variabilidad en su composición y a su contenido de sulfato en el orden de 1980-31200 mg/L [1]. La presencia de este compuesto y la capacidad de las bacterias metanogénicas y sulfa-

togénicas de utilizar al acetato y al hidrógeno como receptor final de electrones hace que se genere cierto tipo de competencia entre estos microorganismos y posteriormente la inhibición de los primeros, el cual se manifiesta con el cese en la producción de metano [2, 3, 4, 5, 6]. Esto ha sido interpretado por varios investigadores a través del comportamiento y dirección de los electrones que son utilizados por las BPM y BRS, lo cual sirve para determinar el porcentaje de electrones que son utilizados por los dos consorcios en términos de la DQO [7]. Flores y Torres [8] reportaron valores en el flujo de electrones para las BRS de 91.2, 90.9, 88.5 y 82.3% en el tratamiento de carbohidratos, proteína, lípido y una mezcla de proteína y carbohidratos, lo cual indica que la reacción que predominó fue la reducción de sulfato.

El objetivo de esta investigación fue la determinar las concentraciones de sulfato que inhiben a las bacterias metanogénicas presentes en la digestión anaerobia termofílica de compuestos orgánicos sintéticos, tales como: carbohidratos, lípido, proteína, mezcla 1 (carbohidratos + lípido + proteína) y mezcla 2 (carbohidratos + proteína) para lo cual se utilizaron cinco reactores discontinuos (por carga) a una temperatura de $55 \pm 1^\circ\text{C}$ y un tiempo de digestión de 24 horas. Los parámetros medidos fueron: volumen de biogás, remoción de materia orgánica, porcentaje de metano, remoción de sulfato, sulfuro en la fase líquida y gaseosa.

Materiales y Métodos

Sistema anaerobio

Se empleó en paralelo una serie de cinco Erlenmeyers que funcionaban como reactores discontinuos (por carga) a escala laboratorio con capacidad de 0.5 L cada uno. El lodo semilla ocupaba un volumen igual al 20% del total del reactor, proporcionado por una planta cervecera que utiliza un filtro anaeróbico como sistema de tratamiento. La temperatura de trabajo fue de $55 \pm 1^\circ\text{C}$ y estuvo controlada por un "baño térmico" (Figura 1).

Nutrientes y fuente de carbono

Las concentraciones de los sustratos y la de los nutrientes son presentadas en la Tabla 1.

Como fuente de carbohidratos se utilizó la +Dglucosa disuelta en agua destilada (200.000 ppm); el lípido o grasa fue preparado con aceite vegetal disuelto en agua destilada con un biosolvente comercial (150.000 ppm); la caseína de Merck según especificaciones de Hammarsten [8] fue utilizada como fuente de proteína (200.000 ppm). La mezcla 1 se preparó al combinarse las soluciones de carbohidratos, proteína y lípido con una relación de 1:1:1.3; y la mezcla 2 desde carbohidratos y proteína en proporciones iguales de volumen. La DQO de las soluciones "madres" de cada mezcla fue de aproximadamente 150.000 ppm.

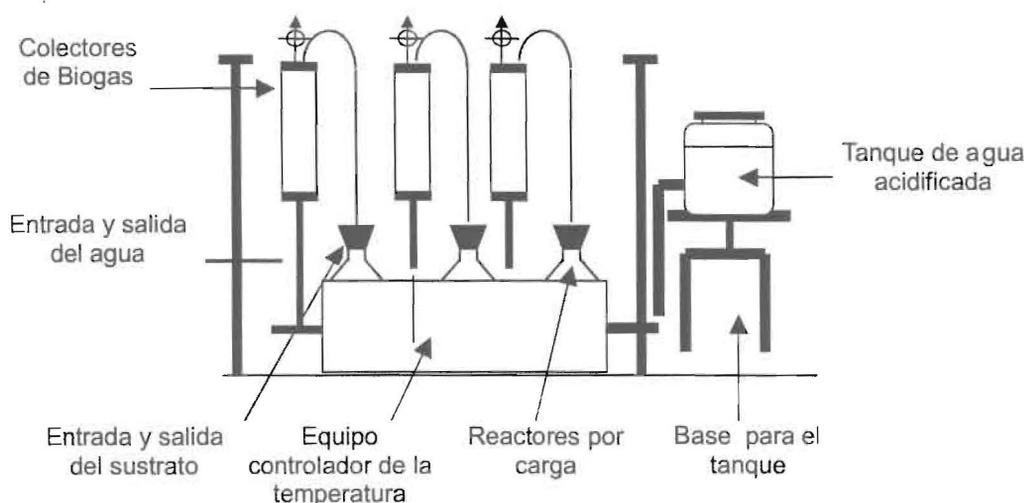


Figura 1. Sistema anaerobio.

Tabla 1
Composición de los reactores anaerobios

Composición ^a	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 4	Reactor 5
Carbohidratos	1000 a 10000				
Lípido	1000 a 6000				
Proteína	1000 a 6000				
Mezcla 1	1000 a 8000				
Mezcla 2	1000 a 10000				
NaHCO ₃ (g)	0.90	0.90	0.66	0.75	0.75
Caldo lactosado (g)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Trazas de elementos (mL) ^b	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

^a La concentración de sustrato son expresada en mg/L DQO.

^b De una solución que contiene las siguientes concentraciones en g/L: H₃BO₃ (100), CoCl₂.6H₂O (50), CuSO₄.5H₂O (5), MgCl₂(85E⁻⁹), CaCl₂(4E⁻⁸), FeCl₂.6H₂O (6.4E⁻⁴), NiSO₄.6H₂O (500), MnCl₂.4H₂O (500), ZnSO₄.7H₂O (500), NH₄Cl (2.8E⁻⁷- 2.26E⁻⁶), KH₂PO₄ (2.7E⁻⁸- 2.3E⁻⁷), K₂HPO₄ (3.5E⁻⁸- 2.8E⁻⁷), (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (40).

Inicialmente las cantidades en gramos de NaHCO₃ que fueron agregadas al sistema son mostradas en la Tabla 1, pero con el incremento del sulfato hubo la necesidad de incrementar esta concentración en un 50 a 100% dependiendo del pH que se obtuviera en los reactores.

Fuente de sulfato

Se preparó una solución "madre" de Na₂SO₄ con una concentración de 50.000 ppm, a la cual se le hizo dilución con agua destilada para obtener los niveles de sulfato, en mg/L, necesarios en todo el proceso. El pH de esta solución fue ajustado a un valor de 7.0.

Descripción del proceso

El tiempo de digestión asignado en el experimento fue de 24 horas, considerando que a este intervalo los microorganismos lograban maximizar el uso de la fuente de carbono y energía. Esto se pudo evidenciar con anterioridad en diferentes trabajos [8, 9, 10]. Posterior a este tiempo, el efluente de los reactores era retirado y reemplazado por otro volumen de sustrato de la misma naturaleza. Las muestras de cada reactor fueron analizadas diariamente durante el tiempo de duración del experimento. La cantidad de líquido que se tomaba para hacer los análisis químico era de aproximadamente 100 mL por cada reactor, el cual se distribuía de acuerdo a la necesidad en la determinación de cada parámetro en particular.

Tabla 2
Máximas concentraciones de DQO en cada reactor

Sustratos	Kg. DQO/m ³ .d
Carbohidratos	10.0
Lípido	6.0
Proteína	6.0
Mezcla 1	8.0
Mezcla 2	10.0

Este experimento se dividió en tres fases:

Fase inicial. Durante dos semanas los microorganismos fueron expuestos a una concentración de 1000 mg/L DQO para que lograran acostumbrarse a las nuevas condiciones del sistema. El cambio de esta fase fue determinado por los datos estables obtenidos en la remoción de la DQO que se dio en los reactores.

Fase intermedia. Luego de haberse logrado la "aclimatación" de los microorganismos, la DQO se aumentó de 1000 en 1000 hasta llegar a un valor de 4000 mg/L DQO. Posteriormente, la DQO varió con un valor constante (2000 mg/L), hasta alcanzar los valores mostrados en la Tabla 2. Estos aumentos se efectuaban sólo cuando el proceso arrojaba resultados estables en la remoción de la materia orgánica para cada una de las concentraciones de la DQO agregada al sistema.

Fase Final. Después de obtener la estabilización del sistema en la fase anterior, se agregó un volumen adecuado de Na_2SO_4 a la solución de entrada de cada reactor para analizar el efecto del sulfato sobre los procesos anaerobios. La concentración inicial agregada a los reactores fue de 200 mg/L SO_4^{2-} , el cual se fue incrementando al doble del valor anterior hasta obtener un valor de 1600 mg/L en la concentración de sulfato. Luego se varió a una concentración de 2500 mg/L SO_4^{2-} y finalmente a 3500 y 4500 mg/L SO_4^{2-} para lograr inhibir la producción de metano a través de la actividad metabólica de las bacterias metanogénicas. Al igual que en la fase intermedia, el incremento en las concentraciones de sulfato se efectuaba sólo cuando se lograba obtener valores estables en el porcentaje de remoción de la materia orgánica.

La Tabla 3 muestra las máximas concentraciones de sulfato en mg/L SO_4^{2-} -S que se le agregaron al sistema:

Análisis del biogás

El volumen de biogás producido por los bio-reactores fue recolectado, a través de mangueras, en cilindros graduados que tenían en su interior un volumen determinado de agua acidificada con H_2SO_4 (Figura 1), evitándose así la disolución del dióxido de carbono entre las fases gaseosa y líquida. Su cuantificación se efectuó con la técnica del desplazamiento líquido. Para determinar el porcentaje de metano en el biogás se usó un cromatógrafo de gas marca Perkin Elmer Autosystem operado a una temperatura de 150°C y 200°C en el inyector, con una columna de vidrio empacada W/Hayesep Q 80/100 6' x 1/4" x 2mm marca Xpertk. El gas de arrastre utilizado fue el Nitrógeno libre de oxígeno a una tasa de 20 mL/min. El sulfuro de hidrógeno en forma gaseosa y el sulfuro total (ST) en la fase líquida fueron medidos utilizando el método Iodométrico descrito en los Standard Methods [11], el cual emplea al acetato de zinc como reactivo precipitador.

Análisis químico

Para la determinación de la DQO, se utilizó el método de reflujos cerrados 5220-D descrito en Standard Methods [11]. Se tomaron 5 ó 10 mL de muestra y se diluyeron con un factor de 5 ó 10

Tabla 3
Máximas concentraciones de sulfato en cada reactor

Sustratos	mg/L SO_4^{2-} -S
Carbohidratos	1166.7
Lípido	533.3
Proteína	1166.7
Mezcla 1	1500
Mezcla 2	1500

respectivamente. De esta cantidad de muestra, 2 mL se mezclaron con ácido sulfúrico concentrado, dicromato de potasio y nitrato de plata en los viales de vidrio e incubados a una temperatura de 150°C durante dos horas en un digestor COD Reactor HACH modelo 45600. Luego de este tiempo, se determinaba colorimétricamente el valor de la DQO en un espectrofotómetro (Spectronic 20D Milton Roy Company). Para el análisis del sulfato remanente se usó un cromatógrafo Iónico marca Dionex con una columna empacada IonPac AS4A, una guarda columna IonPac AG4A, un supresor Anion MicroMembrane Supresor AMMS-II. La fase móvil estaba compuesta de NaHCO_3 y Na_2CO_3 con una concentración de 1.7 y 1.8 mM respectivamente; un flujo de eluyente de 2 mL/min, un rango de conductividad esperado de 50 μS .

Porcentaje del flujo de electrones utilizados por BPM y BRS

La cantidad de electrones utilizados por las bacterias metanogénicas y las sulfatogénicas, expresado en porcentaje, se calculó a través de la técnica descrita por Isa *et al.* [7].

Resultados y Discusiones

Resultados obtenidos en el sistema antes de agregar sulfato

La Tabla 4 muestra los valores obtenidos en la remoción de la DQO, volumen de biogás y en el porcentaje de metano antes de la adición de sulfato. La tendencia ascendente en la remoción de la DQO se muestra en la Figura 2.

Tabla 4
Resultados de la investigación antes de agregar sulfato

Sustratos	Máximos valores de la DQO (Kg DQO/m ³ * d)	Máximos porcentajes de DQO removido (%)	Volumen de biogás Producido (L/L react. * d)	Máximos porcentajes de CH ₄ removido (%)
Carbohidratos	10.00	73.30 ± 2.1	3.71 ± 0.09	84.41 ± 7.20
Lípido	6.00	60.20 ± 8.7	0.24 ± 0.04	65.51 ± 4.80
Proteína	6.00	58.00 ± 5.5	0.36 ± 0.01	76.30 ± 0.35
Mezcla 1	8.00	62.10 ± 1.8	0.47 ± 0.05	79.20 ± 2.70
Mezcla 2	10.00	88.70 ± 2.5	1.18 ± 0.07	81.00 ± 0.46

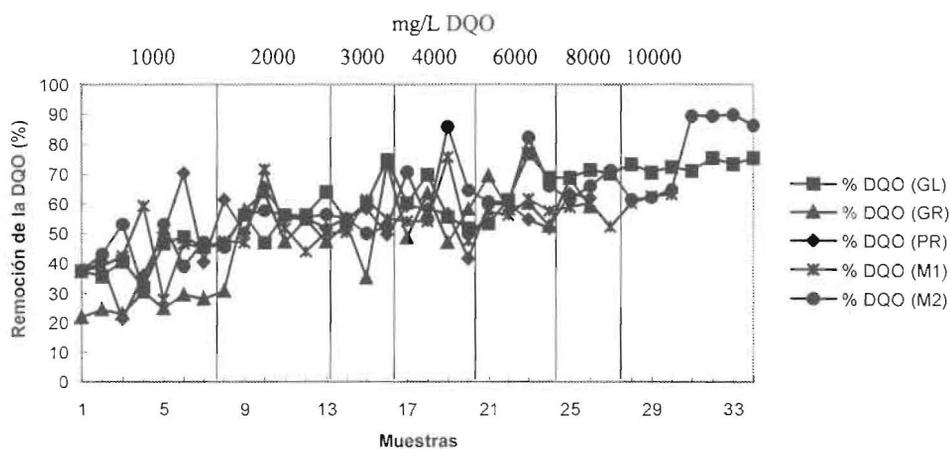


Figura 2. Variación del porcentaje de remoción de la DQO en el sistema anaerobio a diferentes mg/L DQO.

Los datos de la Tabla 4 muestran que la digestión anaerobia termofílica es mucho más eficiente en la degradación de los carbohidratos y la mezcla 2, los cuales soportaron una DQO de 10000 mg/L. En orden descendente, los mayores valores de remoción de la DQO fueron de 89.7, 75.4, 68.8, 63.5 y 63.2, 57.7 y 57.6% para: mezcla 2, carbohidratos, lípido, proteína y mezcla 1, respectivamente. De igual forma Chirinos y Torres [10] reportaron algunos datos parecidos: 83.84, 82.22, 73.33 y 68.57% para la mezcla de proteína y carbohidratos, carbohidratos, lípido y proteína respectivamente.

Puede verse en las Figuras 3 y 4 que el volumen de biogás producido y su contenido de metano, expresados en porcentaje, también aumentaron con el incremento en la fuente de carbono, donde sus máximos valores son mostrados en la Tabla 4. El porcentaje de metano alcanzó valores de 84.41, 81.00, 79.20, 76.30 y

65.51% de CH₄ para los bioreactores con sustratos de: carbohidratos, mezcla 2, mezcla 1, proteína y lípidos, Tabla 4. La producción de metano en la digestión anaerobia termofílica de los compuestos sintéticos utilizados en este experimento parece ser más eficiente que la mesofílica, ya que según Chirinos y Torres [10], estos valores fueron iguales a 70.8, 65.9, 61.6 y 31.4% CH₄ para los sustratos: proteína, mezcla de proteína y carbohidratos, carbohidratos y lípido, respectivamente.

Efectos del sulfato sobre la producción de metano

La Tabla 5 presenta los efectos causados por el sulfato en el porcentaje de remoción de la DQO, en el volumen de biogás producido, y en el contenido de metano. Los valores de estos parámetros disminuyeron con el incremento en los niveles de sulfato, Figuras 5, 6 y 7.

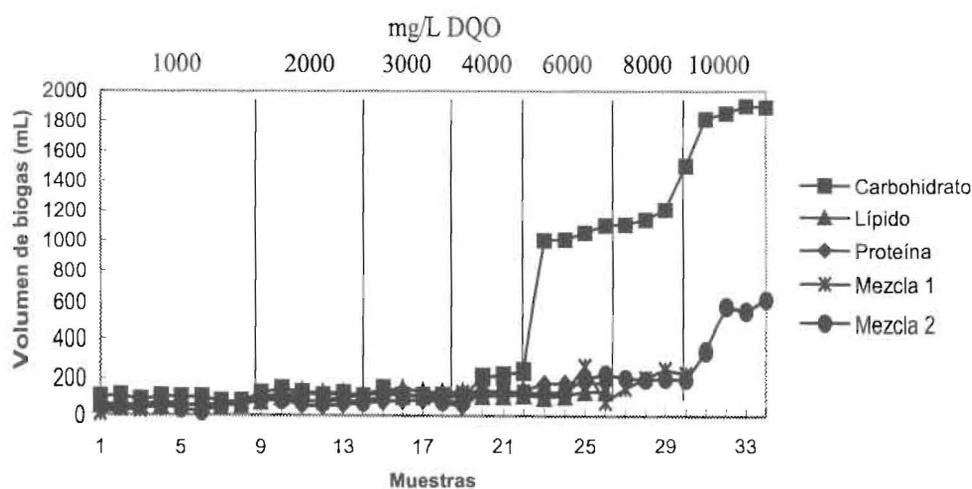


Figura 3. Variación del volumen de biogás producido en el sistema anaerobio a diferentes mg/L.DQO.

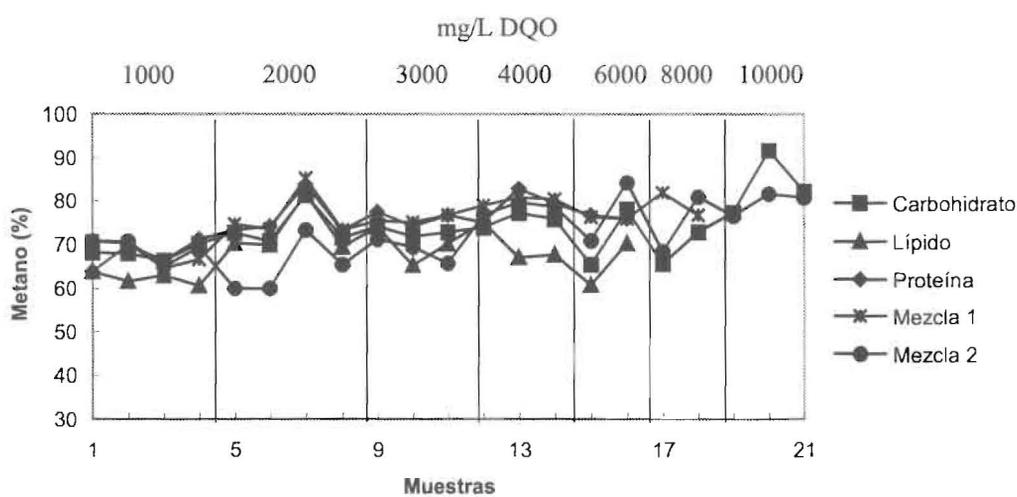


Figura 4. Porcentaje de Metano en el biogás producido por el sistema anaerobio a diferentes mg/L.DQO.

Tabla 5
Efectos del sulfato en la producción de metano.

Sustratos	Máx. valores de $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ (mg/L)	Mín. valor en la remoción de la DQO (%)	Vol. de biogás producido (L/L react. * d)	Porcentaje de CH_4 en el biogás	Porcentaje de Inhibición del CH_4 ^a
Carbohidratos	1166.7	5.5 ± 0.7	0.92 ± 0.21	0.69	99
Lípido	533.3	2.3 ± 0.8	0.01 ± 0.004	2.41	97
Proteína	1166.7	8.4 ± 1.6	0.04 ± 0.02	13.21	83
Mezcla 1	1500	9.5 ± 1.1	0.11 ± 0.006	14.3	83
Mezcla 2	1500	12.0 ± 1.9	0.07 ± 0.01	16.34	80

^a Calculados con datos de la Tabla 4.

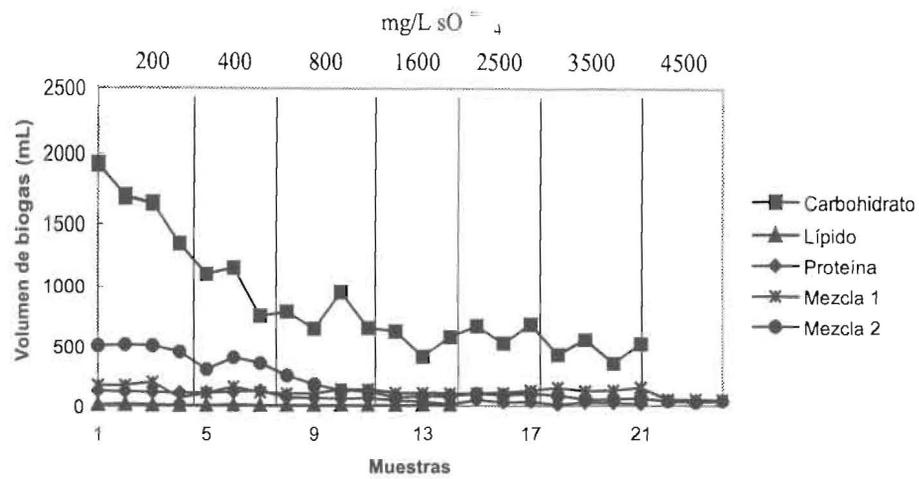


Figura 5. Variación del volumen de biogás producido en el sistema anaerobio a diferentes concentraciones de sulfato.

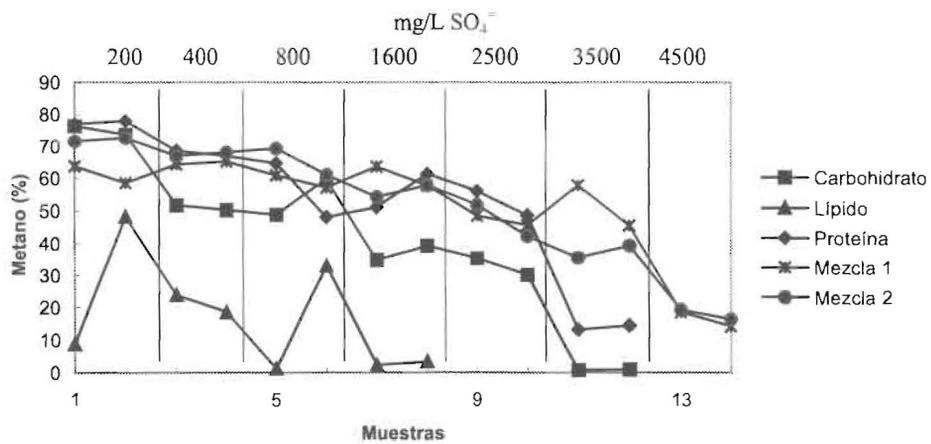


Figura 6. Porcentaje de Metano en el biogás producido en el sistema anaerobio a diferentes concentraciones de sulfato.

Los porcentajes de inhibición en la Tabla 5 muestran que los reactores con carbohidratos y lípido fueron los que en mayor grado disminuyeron su producción de metano: 99 y 97%, respectivamente; seguidos muy de cerca por los reactores con proteína (83%), mezcla 1 (83%) y mezcla 2 (80%). Flores y Torres[8], López y Moncada [9] y Chirinos y Urdaneta [10] reportaron desde sus experimentos datos que podrían ser usados para deducir los porcentajes de inhibición en la producción de metano. En esta, la máxima concentración de sulfato fue de 666.7 mg/L $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ en condiciones mesofílicas [8]. Según estas investigaciones, el contenido de metano disminuyó hasta lograr la inhibición a valores iguales a 90.5,

67.2 y 57.3% para los reactores con mezcla (carbohidratos + proteína + lípido), carbohidratos y proteína, respectivamente.

Remoción del sulfato y balance del sulfuro

Según los datos reportados en la Figura 8, los porcentajes de remoción del sulfato estuvieron por encima del 80% en todos los reactores. De estos valores, los más variables se presentaron cuando al sistema se le aplicó una concentración de 66.7 y 133.3 mg/L $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ con un valor mínimo de 81.0, 89.2, 92.2, 92.3 y 95.2 para los reactores con lípido, carbohidratos, mezcla 2, mezcla 1 y proteína, respectivamente. Posteriormente, el

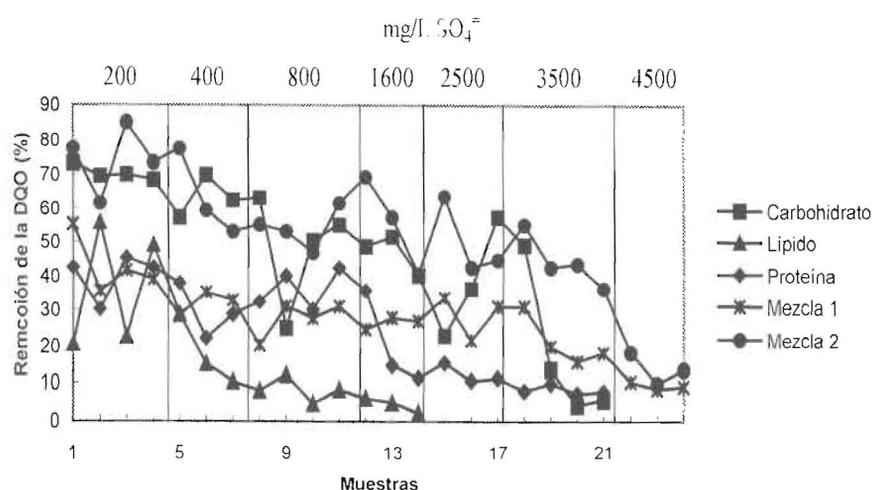


Figura 8. Variación del porcentaje de remoción de la DQO en el sistema anaerobio a diferentes concentraciones de sulfato.

Tabla 6
Balance del sulfuro en el reactor con carbohidratos

Sustratos	Fase Líquida (mg /L)			Fase Gaseosa (mg/L)	Total (mg/L)	% S recobrado	% SO_4^{2-} -S removido
	SO_4^{2-} -S (mg/L)	SO_4^{2-} -S remanente	S^2 -S	H_2S -S			
Carbohidratos	66.7	1.1	55.2	3.5	59.8	89.6	98.3
	133.3	6.0	104.0	5.7	115.7	86.8	95.5
	266.7	2.1	212.0	9.2	223.3	83.7	99.2
	533.3	1.6	392.0	12.6	406.2	76.2	99.7
	833.3	7.5	592.0	1.7	601.2	72.1	99.1
	1166.7	16.3	816.0	26.2	858.5	73.6	98.6

consorcio sulfatogénico desarrolló una mayor actividad metabólica dentro de todos los bioreactores, lo cual proporcionó mayores porcentajes de utilización del sulfato como aceptor de electrones y su estabilización por encima del 99% de remoción ($99.7 \pm 0.2\%$). En el tratamiento anaerobio mesofílico de los mismos sustratos se obtuvieron valores de remoción muy bajos comparados con los resultados obtenidos en esta investigación. A una concentración de $666.7 \text{ mg/L } SO_4^{2-}$ -S los máximos valores fueron iguales a 96.50% para la proteína, 95.34% para la mezcla 2, 92.45% para el carbohidrato, 88.74% para el lípido y 85.36% para la mezcla 1 [8]. Es importante notar que cuando Flores y Torres [8] aplicaron una carga de $266.7 \text{ mg/L } SO_4^{2-}$ -S al sistema, sus valores de remoción fueron entre 19.25% para el lípido y

42.99% para el carbohidrato, los cuales son mucho menores al rango de $99.5 \pm 0.4\%$ obtenidos a esta misma concentración.

En las Tablas 6, 7, 8, 9 y 10 se presenta el balance del ión sulfuro, lo cual permite visualizar la dirección tomada por este. Este balance nos muestra el porcentaje de sulfuro que fue "recuperado" desde los $\text{mg/L } SO_4^{2-}$ -S que se agregaron al sistema, y que varió desde 72.1 a 89.6% para el carbohidrato, 58.7 a 86.8% para el lípido, 59.2 a 93.7% para la proteína, 60.1 a 88.4% para la mezcla 1 y 68.2 a 93.0% para la mezcla 2. Estos datos se asemejan a los obtenidos por Isa *et al.* [3], quienes trabajaron con un sistema anaerobio de flujo ascendente a 35°C , utilizando como sustrato al acetato y una mezcla (acetato + etanol). Según estos investigadores, el porcentaje de sulfuro recu-

Tabla 7
Balance del sulfuro en el reactor con Lípido

Sustratos	Fase Líquida (mg /L)			Fase Gaseosa (mg/L)	Total (mg/L)	% S recobrado	% SO ₄ ⁼ -S removido
	SO ₄ ⁼ -S (mg/L)	SO ₄ ⁼ -S remanente	S ² -S	H ₂ S-S			
Lípido	66.7	5.1	50.6	2.2	57.9	86.8	92.3
	133.3	8.0	98.3	4.8	111.1	83.3	94.0
	266.7	1.9	119.4	8.2	209.5	78.6	99.3
	533.3	26.7	268	18.3	313.0	58.7	95.0

Tabla 8
Balance del sulfuro en el reactor con Proteína

Sustratos	Fase Líquida (mg /L)			Fase Gaseosa (mg/L)	Total (mg/L)	% S recobrado	% SO ₄ ⁼ -S removido
	SO ₄ ⁼ -S (mg/L)	SO ₄ ⁼ -S remanente	S ² -S	H ₂ S-S			
Proteína	66.7	2.4	47.2	6.8	56.4	84.6	96.4
	133.3	6.0	115.7	3.2	124.9	93.7	95.5
	266.7	1.1	205.8	12.8	219.7	82.4	99.6
	533.3	1.6	408	10.2	419.8	78.8	99.7
	833.3	2.5	568	19.4	589.9	70.8	99.7
	1166.7	3.5	672	15.5	691	59.2	99.7

Tabla 9
Balance del sulfuro en el reactor con Mezcla 1

Sustratos	Fase Líquida (mg /L)			Fase Gaseosa (mg/L)	Total (mg/L)	% S recobrado	% SO ₄ ⁼ -S removido
	SO ₄ ⁼ -S (mg/L)	SO ₄ ⁼ -S remanente	S ² -S	H ₂ S-S			
Mezcla 1	66.7	4.3	49.6	3.7	57.6	86.4	93.5
	133.3	8.8	105.8	3.2	117.8	88.4	93.4
	266.7	0.3	212.3	6.9	219.5	82.3	99.9
	533.3	4.3	320	12.5	336.8	63.2	99.2
	833.3	0.8	640	21.4	662.2	79.5	99.9
	1166.7	3.5	720	19.7	743.2	63.7	99.7
	1500	6.0	872	23.9	901.9	60.1	99.6

Tabla 10
Balance del sulfuro en el reactor con Mezcla 2

Sustratos	Fase Líquida (mg /L)			Fase Gaseosa (mg/L)	Total (mg/L)	% S recobrado	% SO ₄ ²⁻ -S removido
	SO ₄ ²⁻ -S (mg/L)	SO ₄ ²⁻ -S remanente	S ²⁻ -S	H ₂ S-S			
Mezcla 2	66.7	1.0	53.9	1.8	56.7	85.0	98.5
	133.3	5.2	116	2.8	124.0	93.0	96.1
	266.7	2.1	225.1	5.6	232.8	87.3	99.2
	533.3	2.1	432	6.8	440.9	82.3	99.6
	833.3	7.5	560	13.7	581.2	69.7	99.1
	1166.7	7.0	776	22.4	805.4	69.0	99.4
	1500	3.0	992	27.3	1022.3	68.2	99.8

Tabla 11
Flujo de electrones en el reactor con carbohidratos para las BPM y BRS
a diferentes concentraciones de sulfato

Sustratos	SO ₄ ²⁻ -S agregado (mg/L)	Flujo de Electrones (%)	
		BRS	BPM
Carbohidrato	66.7	4.5 ± 0.8	95.5 ± 0.8
	133.3	20.7 ± 0.2	79.3 ± 0.2
	266.7	38.8 ± 2.4	61.2 ± 2.4
	533.3	71.2 ± 4.7	28.8 ± 4.7
	833.3	74.4 ± 3.5	25.6 ± 3.5
	1166.7	99.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1

perado varió desde 77 a 99% para el acetato y 71 a 100% para la mezcla.

La mayor parte del sulfuro recuperado estuvo contenido en la fase líquida como mg/L S²⁻-S, variando entre 47.2 mg/L S²⁻-S para la proteína; hasta un valor mucho mayor (996 mg/L S²⁻-S) obtenido en el reactor con mezcla 2. Por otro lado, el sulfuro en la fase gaseosa se encontró en concentraciones muy pequeñas entre 1.7 mg/L H₂S-S para el carbohidrato y 27.3 mg/L H₂S-S para la mezcla 2.

Flujo de electrones

La cantidad de electrones que fueron utilizados por BPM y BRS a varias concentraciones de

sulfato son mostradas en forma de porcentajes en las Tablas 11, 12, 13, 14 y 15. La tendencia de sus valores ratifica los datos presentados en las Figuras 5 y 8 donde se mostró una disminución en los porcentajes de metano producido y un incremento de la remoción de sulfato, respectivamente.

A valores de 66.7 mg/L SO₄²⁻-S, la fermentación del metano fue la reacción predominante del sistema, a excepción del reactor con lípido que fue inhibida bruscamente desde esta concentración. Cuando se hizo mayor los mg/L SO₄²⁻-S en los reactores las sulfatogénicas aumentaron su participación y obtuvieron en mayores proporciones, los electrones necesarios para la reducción del sulfato causando así la in-

Tabla 12
Flujo de electrones en el reactor con lípido para las BPM y BRS
a diferentes concentraciones de sulfato

Sustratos	SO ₄ ²⁻ -S agregado (mg/L)	Flujo de Electrones (%)	
		BRS	BPM
Lípido	66.7	96.1 ± 0.6	3.9 ± 0.6
	133.3	98.9 ± 0.7	1.1 ± 0.7
	266.7	99.6 ± 0.3	0.4 ± 0.3
	533.3	99.9 ± 0.1	0.1 ± 0.1

Tabla 13
Flujo de electrones en el reactor con proteína para las BPM y BRS
a diferentes concentraciones de sulfato

Sustratos	SO ₄ ²⁻ -S agregado (mg/L)	Flujo de Electrones (%)	
		BRS	BPM
Proteína	66.7	37.5 ± 0.9	62.5 ± 0.9
	133.3	56.0 ± 0.5	44 ± 0.5
	266.7	86.0 ± 1.9	14 ± 1.9
	533.3	97.4 ± 1.3	2.6 ± 1.3
	833.3	97.3 ± 1.1	2.7 ± 1.1
	1166.7	99.8 ± 0.1	0.2 ± 0.1

Tabla 14
Flujo de electrones en el reactor con mezcla 1 para las BPM y BRS
a diferentes concentraciones de sulfato

Sustratos	SO ₄ ²⁻ -S agregado (mg/L)	Flujo de Electrones (%)	
		BRS	BPM
Mezcla 1	66.7	44.6 ± 1.5	55.4 ± 1.5
	133.3	60.9 ± 0.9	39.1 ± 0.9
	266.7	76.5 ± 2.1	23.5 ± 2.1
	533.3	87.7 ± 0.7	12.3 ± 0.7
	833.3	92.7 ± 0.7	7.3 ± 0.7
	1166.7	93.5 ± 1.1	6.5 ± 1.1
	1500	99.3 ± 0.1	0.7 ± 0.1

hibición de las BPM a 533.3 mg/L SO₄²⁻-S para el lípido; 1166.7 mg/L SO₄²⁻-S para el carbohidrato y proteína; y 1500 mg/L SO₄²⁻-S para las mezclas 1 y 2. En el reactor con lípido se mostró un predominio total de las BRS. Los máximos porcentajes de electrones utilizados por las sulfatogénicas

fueron iguales a 99.9% para el lípido 99.8% para la proteína, 99.6% para el carbohidrato, 99.5% para la mezcla 2 y 99.3% para la mezcla 1.

Ciertos investigadores han reportado resultados parecidos en la tendencia del flujo de electrones para las BRS y BPM [7, 8, 9, 12]. En estos

Tabla 15
Flujo de electrones en el reactor con mezcla 2 para las BPM y BRS
a diferentes concentraciones de sulfato

Sustratos	SO ₄ ²⁻ -S agregado (mg/L)	Flujo de Electrones (%)	
		BRS	BPM
Mezcla 2	66.7	13.1 ± 0.6	86.9 ± 0.6
	133.3	31.7 ± 1.2	68.3 ± 1.2
	266.7	69.7 ± 2.5	30.3 ± 2.5
	533.3	91.4 ± 0.3	8.6 ± 0.3
	833.3	93.0 ± 0.4	7.0 ± 0.4
	1166.7	97.7 ± 0.3	2.3
	1500	99.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1

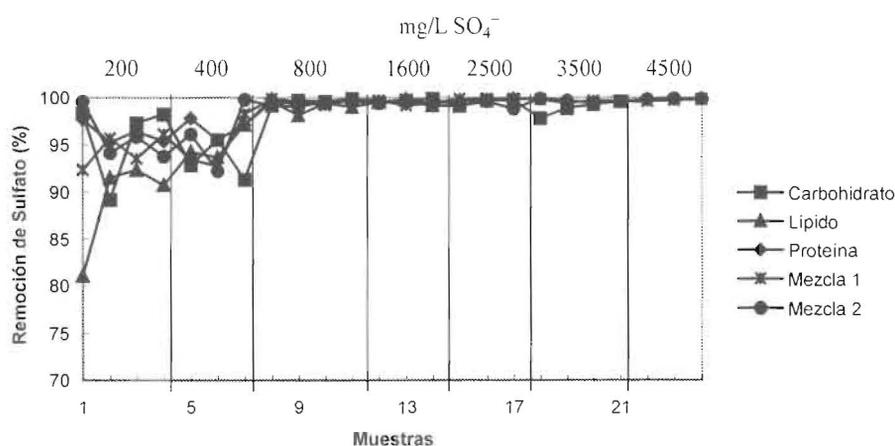


Figura 8. Porcentajes de remoción del sulfato en el sistema anaerobio.

experimentos las BPM fueron disminuyendo su participación de electrones e incrementándose el predominio de las BRS a mayores concentraciones de sulfato. Este comportamiento se manifiesta gracias a la mayor afinidad por el acetato y el hidrógeno que tienen las sulfatogénicas.

Conclusiones

Los resultados de este estudio muestran que los diferentes sustratos sintéticos pueden ser tratados anaeróbicamente a una temperatura de $55 \pm 1^\circ\text{C}$, de los cuales se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. El contenido de metano en el biogás disminuyó con el incremento de $\text{mg/L SO}_4^{2-}\text{-S}$ obteniéndose los siguientes porcentaje de inhibición:

99, 97, 83, 83 y 80%; en los reactores con carbohidratos, lípido, proteína, mezcla 1 y mezcla 2, respectivamente.

2. Las concentraciones inhibitorias de sulfato fueron iguales a $1500 \text{ mg/L SO}_4^{2-}\text{-S}$ para el sustrato con mezcla 1 y 2; $1167 \text{ mg/L SO}_4^{2-}\text{-S}$ para el carbohidrato y proteína; y $533 \text{ mg/L SO}_4^{2-}\text{-S}$ para el lípido.

3. Tal y como muestra el flujo de electrones, la reacción que predominó fue la reducción del sulfato.

4. Los datos reportados en esta investigación pueden ser de gran utilidad para aquellas industrias que se caracterizan por su alto contenido de sulfato en sus efluentes líquidos y por poseer un sistema de tratamiento anaerobio.

Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al personal técnico del Departamento de Ingeniería Sanitaria por su apoyo invaluable y a la División de Posgrado de Ingeniería Ambiental de la Universidad del Zulia por su aporte financiero para la realización de esta investigación.

Referencias Bibliográficas

1. Jianrong, Z., Jicui, H. and Xiasheng G. "The Effect and Control of Sulfate Reduction on Anaerobic Digestion". 8th Congreso de Digestión Anaerobia, Vol. 3. Japón, 1997.
2. Yoda, M., Kitagaa, M., Miyaji, Y. "Long Term Competition Between Sulfate-reducing and Methane-producing Bacteria for Acetate in Anaerobic Biofilm". Water Res.(G.B.), Vol.21,1547, 1987.
3. Isa, Z., Grusenmeyer, S. and Verstraete, W. "Sulfate reduction relative to methane production in high-rate Anaerobic Digestion: Technical Aspects". Journal Applied and Environmental Microbiology, Vol 51, No.3, 572-579, 1986b.
4. Parkin, G. F., Lynch, N. A., Kuo, W.-C., Van Keuren, E. L. and Bhattacharya, S. K. "Interaction Between Sulfate Reducers and Methanogens Fed Acetate and Propionate". Res. J. WPCF. Vol.62, 780-788, 1990.
5. Gupta, A., Flora, J. R. V., Gupta, M., Sayles, G. D. and Suidan, M. T. "Methanogenesis and Sulfate Redution in Chemostats I. Kinetic Studies and Experiments". Wat. Res. 28, 781-793, 1994.
6. Choi, E., and Rim, J.M. "Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in Anaerobic Treatment". Journal Water Science Technology, Vol. 23, 1259-1264, 1991.
7. Isa, Z., Grusenmeyer, S. and Verstraete, W. "Sulfate reduction relative to methane production in high-rate Anaerobic Digestion: Microbial Aspects". Journal Applied and Environmental Microbiology, Vol. 51, No.3, 580-587, 1986a.
8. Flores, M. y Torres, C. "Tratamiento anaerobio mesofílico en reactores por carga de aguas residuales sintéticas con alto contenido de sulfato". Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. LUZ. Maracaibo, 1998.
9. López, F. y Moncada, M. "Tratamiento anaerobio mesofílico por carga de aguas residuales sintéticas con bajo contenido de sulfato". Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. LUZ. Maracaibo, 1997.
10. Chirinos y Urdaneta. "Estudio de tratamiento anaerobio con diferentes sustratos en un sistema por carga". Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Civil. LUZ. Maracaibo, 1996.
11. "Standard Methods for the Examination of water and wastewater. A.P.H.A., A.W.W.A., W.P.C.F. 18th Edition. 1992.
12. Li, Y. Y., Fang, H. H. P., Chen, T. and Chui, H. K. "UASB Treatment of Wastewater containing concentrated Benzoate". J. Environ. Engin, Vol.121, 748-751, 1995.

Recibido el 26 de Octubre de 1998

En forma revisada el 2 de Octubre de 2001