

## Removal of sulfate in a UASB reactor utilizing glucose as substratum at mesophylic temperature

Enrique Toncel, Edixon Gutiérrez<sup>1</sup>, Andrés Galindo, Jhonny Pérez, Roberto Rojano y Sammy Daza

Programa de Ingeniería Ambiental, Universidad de La Guajira, Riohacha, Departamento Guajira, Colombia.

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo, Edo. Zulia, Venezuela.

E-mail: egutierr@luz.ve / medioambiente01@hotmail.com / etoncel14@hotmail.com

### Abstract

This paper is a behavioral study of a UASB reactor of 4.57 l, in sulfate removal with different combinations of organic charge-sulfate contents at a mesophylic temperature, using glucose as a carbohydrate base, with a specific retention time of 24 hours. In the first, stage, the reactor was stabilized with an organic charge of 4 Kg CODm<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, and began with 1 Kg CODm<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> up to 4 Kg CODm<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> increments of 1 Kg in 1 Kg CODm<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, after stabilizing each charge. In the second stage, after stabilizing the system with an organic charge of 4 Kg CODm<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, the injection of sulfate (SO<sub>4</sub><sup>=</sup>) was begun to determine the influence that this compound has on the microbiological metabolism level, and where we inferred that there is competition between the existing bacterial consortiums that are present (bacterium that produce methane, BPM, and sulfate reducing bacterium, BSR) in the substrate. The inhibition of the USAB system was determined at a concentration of 2000 mg SO<sub>4</sub><sup>=</sup>/L with a removal of COD 5.40%, methane 46.80%, sulfate removal of 82%, and 771.30 mg sulfide/L in the effluent.

**Key words:** UASB, sulfate, inhibition, sulfate-reducing bacteria, methane-producing bacteria.

## Remoción de sulfato en un reactor UASB utilizando glucosa como sustrato a temperatura mesofílica

### Resumen

El presente trabajo aborda el estudio del comportamiento de un reactor UASB de 4.57 litros en la remoción de sulfato con diferentes relaciones de carga orgánica-contenido de sulfato a temperatura mesofílica, utilizando glucosa como fuente de carbohidratos, con tiempo de retención de 24 horas. En su primera etapa, el reactor fue estabilizado con carga orgánica de 4 Kg DQO/m<sup>3</sup>d, iniciando con 1 Kg DQO/m<sup>3</sup>d hasta 4 Kg DQO/m<sup>3</sup>d con incrementos de 1 en 1Kg DQO/m<sup>3</sup>d, posterior a la estabilización de cada carga. En su segunda etapa, después de la estabilización del sistema con carga orgánica de 4 Kg DQO/m<sup>3</sup>d, se inició la inyección de sulfato (SO<sub>4</sub><sup>=</sup>) para determinar la influencia que posee este compuesto a nivel del metabolismo microbológico, donde se infiere una competencia entre los consorcios bacterianos presentes (bacterias productoras de metano, BPM, y bacterias sulfato-reductoras, BSR), por el sustrato presente. La inhibición del sistema UASB se llevó a cabo con concentración de 2000 mg SO<sub>4</sub><sup>=</sup>/L, con una remoción de DQO de 5.40%, 46.80% de metano, 82% de remoción de sulfato y 771.30 mg sulfuro/L en el efluente.

**Palabras clave:** UASB, sulfato, inhibición, bacterias sulfato-reductoras, bacterias productoras de metano.

## Introducción

Los procesos anaerobios han tenido una amplia aplicación en el tratamiento de lodos de aguas servidas y residuos industriales de alta resistencia. En la década pasada un buen número de procesos de alta velocidad se desarrollaron exitosamente para tratar una variedad de desechos orgánicos. El éxito de la nueva tecnología anaeróbica de alta velocidad ha alentado a los investigadores ambientales a extender su aplicación al tratamiento de aguas de desechos de naturaleza más compleja, tales como aquellas provenientes de las industrias químicas, de la pulpa de papel y de la conversión de carbón [1].

Uno de los mayores desarrollos es aplicar los procesos anaerobios para el tratamiento de compuestos aromáticos en aguas de desechos industriales. Recientes estudios han demostrado que los compuestos aromáticos simples, tales como fenol y benzoato, pueden ser efectivamente degradados mediante procesos anaerobios. Sin embargo, muchas aguas residuales contienen no sólo aromáticos sino también sulfato en altas concentraciones. La presencia de sulfato podría causar algunos problemas en el proceso de tratamiento anaeróbico, por las siguientes razones: (a) el sulfato es reducido a sulfuro de hidrógeno el cual es un fuerte inhibidor de la metanogénesis; (b) el sulfuro causa malos olores y ejerce una alta demanda de oxígeno en el efluente; (c) el sulfuro de hidrógeno liberado al biogas causa corrosión aguas abajo; (d) las bacterias sulfato-reductoras (BSR) compiten con otras bacterias asociadas con la producción de metano (BPM) por el sustrato [1].

Es la última razón la que incrementa el interés de este estudio. Se ha reportado que las BSR podrían competir con las bacterias productoras de metano (BPM) por los productos intermedios en la digestión anaeróbica, tales como hidrógeno, formiato, acetato, propionato y butirato. Debido a que las BSR tienen una mayor afinidad al sustrato que las BPM, es una creencia común que en condiciones ricas de sulfato, las BSR pueden solapar a las BPM por el hidrogeno y acetato. Sin embargo, Isa *et al.* [2] reportaron que las BSR no solapan completamente a las BPM en reactores anaeróbicos de alta velocidad.

En las aguas residuales, ambientes anóxicos y sedimentos, se pueden encontrar compues-

tos de azufre. Bajo condiciones anaerobias los sulfatos, los sulfitos y compuestos orgánicos con azufre presentes en las aguas residuales, son reducidos por actividad microbiana a sulfuros. El olor, la toxicidad, demanda de oxígeno y serios problemas de corrosión, son causados por los sulfuros presentes en las aguas residuales. Por esto es necesario el tratamiento de estas aguas.

La importancia de la remoción de sulfato en un sistema de tratamiento UASB, radica en el hecho de que el sulfato es un compuesto de mucha utilidad en la industria alimenticia, para preservar una serie de alimentos, evitando que se oxiden rápidamente. Como consecuencia, estas industrias descargan sus efluentes a cuerpos de agua naturales con altos contenidos de sulfato, quien es reducido por un grupo de bacterias a sulfuro el cual provoca corrosión de concretos, tuberías de alcantarillados, corrosión de metales, malos olores, etc. Es así como el tratamiento de estos efluentes es requerido para el cumplimiento de ciertas normas exigidas por el ministerio del ambiente a este tipo de industrias. Es aquí donde el reactor UASB juega un papel muy importante por ser considerado como uno de los mejores procesos dentro de la digestión anaerobia y con un conocimiento adecuado del mecanismo utilizado por los microorganismos en la remoción de estos compuestos, permitirá un mejor entendimiento y una excelente aplicabilidad de la tecnología UASB en el tratamiento de estos efluentes.

En vista de la limitada información disponible a cerca de las interacciones entre las BSR y las BPM en la degradación anaeróbica de glucosa en presencia de sulfato, este estudio fue conducido para evaluar los efectos de la concentración de sulfato sobre la remoción orgánica de DQO, sobre el rendimiento operacional del reactor. Para este propósito, fue utilizado un reactor UASB usando la glucosa como única fuente de carbono orgánico. Fueron determinados los parámetros pH, alcalinidad, remoción orgánica (DQO), sólidos suspendidos totales y volátiles (SST y SSV), producción de biogas, contenido de metano ( $\text{CH}_4$ ), ácidos grasos volátiles (AGV), remoción de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), producción de sulfuro y flujo de electrones para evaluar el mecanismo de competencia entre las (BPM) y las (BSR) por el sustrato presente.

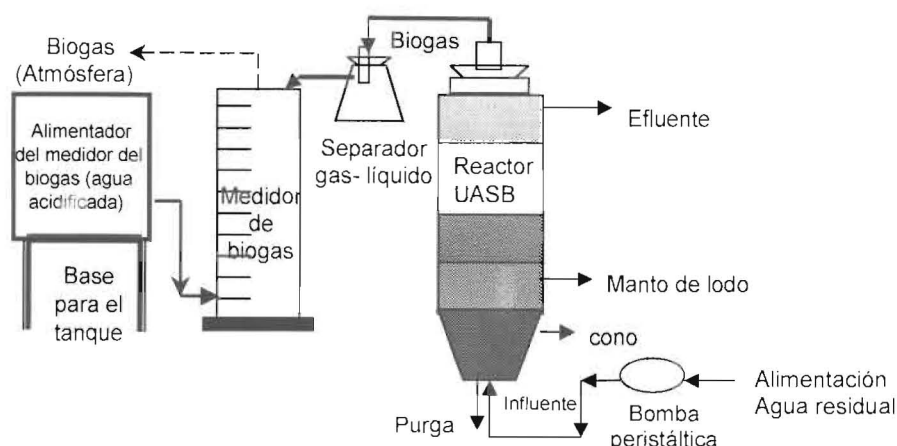


Figura 1. Diagrama de flujo del reactor UASB utilizado.

### Metodología Experimental

Se utilizó un reactor UASB de 4.57 litros construido en láminas de Plexiglass, con un tiempo de retención de 24 horas a temperatura mesofílica ( $37 \pm 1^\circ\text{C}$ ), la cual se obtuvo con el acondicionamiento de un pequeño cuarto, y la utilización de una plancha de calentamiento. Este rango de temperatura es considerado por Souza [3], como el óptimo para operar los sistemas UASB. Se inoculó un 30% del volumen del reactor con un lodo semilla pregranulado de una cervecía. El sistema fue operado por bombeo, utilizando para ello una bomba peristáltica, encargada de transportar el fluido del tanque de almacenamiento de sustrato hacia el fondo del reactor. El caudal de bombeo fue de 3 mL/min, a manera de garantizar el tiempo de retención utilizado. En el tope de este reactor se dispuso un separador gas-sólidos (SGS), el cual se conectó a un colector de biogás. En la Figura 1 se puede apreciar el diagrama de flujo del sistema utilizado. El biogás producido, fue medido por desplazamiento de agua, que se logró conectando al colector un tanque de agua abierto a la atmósfera. El agua utilizada fue acidificada para reducir la solubilidad del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), empleando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0.1 N. En la Tabla 1 se presentan las características del reactor UASB utilizado en el laboratorio. La activación del complejo bacteriano en el sistema tuvo una duración de 8 días; se obtuvo agregando los nutrientes necesarios para los microorganismos, usando el sistema en la modalidad de carga. En la Tabla 2 se

Tabla 1  
Características del reactor UASB

Volumen vacío (mL)	4570,00
Volumen útil (mL)	4150,00
Cámara de biogás (mL)	420,00
Altura total (cm)	65,70
Altura del cono (cm)	10,00
Altura líquida (cm)	57,50
Diámetro interno (cm)	10,00
Diámetro externo (cm)	11,00
Diámetro máximo del cono (cm)	9,50
Diámetro mínimo del cono (cm)	6,00

presenta la composición nutricional del sustrato utilizado como residuo para la alimentación del UASB. El sistema inicialmente se llevó a condiciones de estabilidad con 4 Kg DQO/ $\text{m}^3\text{d}$ , partiendo con carga orgánica de 1 Kg DQO/ $\text{m}^3\text{d}$ , incrementándose de 1 en 1 Kg DQO/ $\text{m}^3\text{d}$ , hasta llegar a 4 Kg DQO/ $\text{m}^3\text{d}$ , después de estabilizado el sistema en cada carga orgánica respectivamente. Se agregó al sistema bicarbonato de sodio para mantener la alcalinidad por encima de 1000 mg/L como  $\text{CaCO}_3$ , donde las bacterias trabajan óptimamente.

Al obtener la estabilización del UASB con carga orgánica de 4KgDQO/ $\text{m}^3\text{d}$ , se inició la inyección de sulfato, hasta alcanzar el punto donde el sistema era inhibido por completo.

Tabla 2  
Composición nutricional del sustrato utilizado como residuo para alimentar al sistema UASB

Componentes Generales	Concentración
Sulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,5 g/L
Cloruro de amonio, $\text{NH}_4\text{Cl}$	0,28-2,26 g/L
Cloruro de magnesio, $\text{MgCl}_2$	0,08 g/L
Cloruro de calcio, $\text{CaCl}_2$	0,04 g/L
Fosfato diácido de potasio, $\text{KH}_2\text{PO}_4$	0,027-0,023 g/L
Fosfato monoácido de potasio, $\text{K}_2\text{HPO}_4$	0,035-0,28 g/L
Bicarbonato de sodio, $\text{NaHCO}_3$	0,5-3,00 g/L
Cloruro ferroso hidratado, $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,64 g/L
Sulfato de níquel hidratado, $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500 $\mu\text{g/L}$
Cloruro de magnesio hidratado, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500 $\mu\text{g/L}$
Sulfato de zinc hidratado, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	500 $\mu\text{g/L}$
Cloruro de cobalto hidratado, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50 $\mu\text{g/L}$
Molibdato de amonio hidratado $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	40 $\mu\text{g/L}$
Sulfato cúprico hidratado $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5 g/L

### Control, Muestreo y Análisis del Sistema

A fin de obtener un efectivo control del sistema, fue necesario un monitoreo continuo de algunos parámetros como temperatura de reacción y tasa de flujo del influente, que estuvieron presentes durante el crecimiento bacteriano en las diferentes fases del tratamiento anaerobio.

Durante todo el proceso se realizó un muestreo sistemático, captando muestras diarias (cada 24 horas) durante 147 días, de los cuales 142 días fueron de estabilización del sistema hasta carga de 4 Kg DQO/ $\text{m}^3\text{d}$  y 45 días de aplicación de concentraciones de sulfato. El análisis de estas muestras fue realizado el mismo día de la captación.

Los parámetros de control utilizados para determinar el comportamiento del reactor fueron: pH, Alcalinidad, Demanda Química de Oxígeno (DQO), Ácidos Grasos Volátiles (AGV), Producción de biogas y Contenido de metano, Sólidos Suspendidos Totales y Volátiles (SST, SSV), remoción de sulfato, sulfuro y flujo de electrones. La medición del pH se realizó por el método

4500-H<sup>+</sup>, Standard Methods [4], utilizando un pH-meter digital Orion modelo 520A con electrodo de vidrio. La alcalinidad se midió volumétricamente por titulación (método 2320-B, Standard Methods [4]) con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02 N a pH 4.3 y reportada en términos de equivalentes de carbonato de calcio. La DQO removida se determinó por el método colorimétrico de reflujo cerrado 5220-D Standard Methods [4], utilizando para ello un Reactor HACH para COD modelo 45600. Los ácidos grasos volátiles se determinaron por cromatografía gaseosa, utilizando un cromatógrafo Perkin Elmer Autosystem, con una columna capilar FFAP marca Quadrex, de sílice, de 15 m de longitud, 0.32 mm y 0.25  $\mu\text{m}$  de diámetro y poro interno respectivamente. El cromatógrafo fue operado de manera isotérmica, a una temperatura de horno de 120°C y 160°C en el inyector. El gas de arrastre usado fue nitrógeno libre de oxígeno a una tasa de flujo de 28 mL/min. La señal de salida fue registrada por un integrador electrónico PE Nelson Modelo 1022. La cuantificación fue realizada a través del método estándar externo utilizando el área pico lineal pasando por el origen. La tasa de producción de biogas fue medida por desplazamiento de agua. Para este pro-

pósito un tanque de agua abierto a la atmósfera fue conectado al colector de biogas, el agua fue acidificada con  $H_2SO_4$  0,1 N con el fin de reducir la solubilidad del  $CO_2$ ; esta producción de biogas fue ajustada a condiciones estándar de temperatura y presión (STP). El contenido de metano fue medido por cromatografía gaseosa, utilizando un cromatógrafo Perkin Elmer Autosystem con columna de vidrio empacada W/HaySep Q 80/100 6' x 1/4" x 2 mm Marca Xpertk. El cromatógrafo fue operado en modo isotérmico a una temperatura de 150 y 200°C. El gas de arrastre usado fue nitrógeno libre de oxígeno a una tasa de flujo de 2 mL/min. La señal de salida fue registrada por un integrador electrónico PE Nelson Modelo 1022. La cuantificación fue realizada a través del método estándar externo (punto simple). Los sólidos suspendidos totales se determinaron por el método de secado a 103-105°C y para los sólidos suspendidos volátiles el método de quemado a 500°C (2540-D y 5440-E, Standard Methods [4]). La concentración de sulfato remanente en el efluente del reactor se determinó utilizando un cromatógrafo iónico marca Dionex, equipado con un detector de conductividad, una columna empacada Ion Pac AS-4A, un guarda columna Ion Pac AG - 4 A, un supresor Anion Micro Membrana AMMS, II, un flujo de efluente de 2 mL/min. Un rango de conductividad esperado de 50  $\mu S$ . La corriente suministrada a la membrana fue de 100 amperios. La muestra del efluente después de filtrada, se tomaron 50  $\mu L$  en una jeringa y se introdujeron en el puerto de inyección del equipo, transcurridos 5 minutos del análisis el equipo registró el resultado en el integrador. La concentración de sulfuro, se determinó tanto en el biogas producido como en el efluente del reactor, utilizando el método volumétrico de titulación de yoduro (4500-S<sup>-2</sup>, Estándar Methods [4]).

## Resultados y Discusión

Lograda las condiciones de estabilidad del reactor con carga orgánica de 4 Kg DQO/m<sup>3</sup>d, determinando esta estabilidad a partir del comportamiento de los diferentes parámetros de control, los cuales durante varios días reportaron un valor parecido y en algunos casos iguales, obteniéndose al final de esta carga los siguientes valores para cada uno de los parámetros opera-

cionales a los cuales se le ejerció un monitoreo continuo: pH 6,86, alcalinidad 1640 mg/L como  $CaCO_3$ , DQO removida 90,30%, producción de biogas 3,21 L/d, contenido de metano 79,70%, AGV en valores trazas para los ácidos acético, propiónico y butírico respectivamente, SST 417 mg/L, SSV 352 mg/L.

Estudios realizados por Yang y Anderson [5]; Fang y Chui [6]; Paula y Foresti [7], en reactores UASB alimentados con sustrato de sacarosa, encontraron eficiencias de remoción orgánica desde 75% a 90%, por lo que se puede decir que los resultados obtenidos en el presente estudio, están dentro de este rango. Investigación realizada por Lettinga y Roersma [8], en aguas residuales domésticas usando un reactor UASB, reportaron valores de 0.12 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/Kg DQO<sub>removida</sub>, valor este parecido al reportado en la presente investigación (0.163 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/Kg DQO<sub>removida</sub> para la estabilidad de 4 Kg DQO/m<sup>3</sup>d), donde podría decirse que son semejantes.

Cuando se da inicio a la inyección de sulfato en el sistema, la alcalinidad y el pH tuvieron un descenso (no drástico) debido a la presencia de este compuesto, que al ser reducido por las BSR a sulfuro, es un proporcionador de acidez al sistema. Este descenso finalizó en el momento en que las bacterias se adaptaban a la presencia del sulfato, reportando valores que estuvieron dentro del rango óptimo de operabilidad (6.7 a 7.5 para el pH y 1112 a 1690 mg/L como  $CaCO_3$  para la alcalinidad). En cuanto a los ácidos grasos volátiles, se mantuvieron en el orden de trazas para los ácidos acético y propiónico, y 760.72 mg/L para el ácido butírico. Según estudio realizado por Hogetsu *et al.* [9], en un sistema de tratamiento anaerobio reportaron que niveles de ácidos grasos volátiles inferiores a 1000 mg/L no deberían inhibir el metabolismo anaerobio. Por lo anterior se puede decir que los valores obtenidos en el presente estudio están dentro del rango necesario para que el consorcio bacteriano pueda realizar de la mejor manera el proceso degradativo de la materia orgánica y así poder llegar hasta la producción óptima de metano. El comportamiento de los sólidos suspendidos durante la adición de concentraciones determinadas de sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), disminuyó en comparación con el final de la etapa de estabilización en 4Kg DQO/m<sup>3</sup>d (4000 mg DQO/L). Con concentraciones de sul-

fato de 200 mg/L, los sólidos estuvieron en el rango de 200 a 250 mg/L. Tal disminución en los sólidos suspendidos pudo ser por la adaptación de los microorganismos a las concentraciones de sulfato; posteriormente se observa un crecimiento para concentraciones de 400 y 600 mg  $\text{SO}_4^{2-}$ /L, apreciándose una disminución al final de la carga de 600 mg de  $\text{SO}_4^{2-}$ /L. Se podría decir que el comportamiento de los sólidos suspendidos fue muy variable (266 a 154 mg/L de SST y 254 a 79 mg/L de SSV) durante la adición de sulfato en el influente, apreciándose un incremento para la carga de sulfato de 2000 mg/L la cual descende a medida que el sistema se fue inhibiendo, alcanzando el punto de colapso del reactor. La remoción en la DQO del sistema al inicio de la adición de concentraciones de sulfato, se vio afectada por la presencia de este compuesto, presentó comportamiento decreciente, entre 81.10 a 4.80% de remoción orgánica paralelo al incremento en la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  (ver Tabla 3). La Figura 2 refleja el comportamiento de este parámetro,

donde se observa un descenso acelerado cuando se agregan concentraciones de 2000 mg  $\text{SO}_4^{2-}$ /L. Este parámetro es un indicador de la inhibición del sistema, por que la degradación del material orgánico disminuye debido a que existe una competencia entre los consorcios bacterianos (BSR y BPM), por el sustrato disponible. Las bacterias BSR tienen mayor afinidad por el sustrato que las BPM y en condiciones ricas de sulfato, las BSR pueden solapar a las BPM por el hidrógeno y el acetato [1]. En la Tabla 4, se presentan los resultados obtenidos con la aplicación de las diferentes concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$ , donde se puede observar que a una concentración de 2000 mg de  $\text{SO}_4^{2-}$  el porcentaje de remoción está entre 7% y 4%. Resultados semejantes fueron reportados en estudio realizado por Flores y Torres [10], donde trataron glucosa en un reactor por carga a temperatura mesofílica, agregando concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  de 600 a 2000 mg/L, obteniendo un 30% de remoción de DQO, la cual fue considerada como nula, debido a que durante el proceso anaer-

Tabla 3  
Parámetros operacionales que determinan la inhibición del sistema UASB

Parámetros	mg $\text{SO}_4^{2-}$ /L					
	200	400	600	1000	1600	2000
pH	6,52	6,70	7,00	6,89	7,50	7,00
Alcalinidad (mg/L $\text{CaCO}_3$ )	1000	1112	1440	1680	1690	1600
DQO remov. (%)	81,10	72,20	70,50	71,30	73,90	4,40
Biogas (L/d)	2,40	3,80	2,60	2,90	2,10	0,60
Metano (%)	79,70	66,50	73,40	71,00	65,30	46,80
AGV (mg/L)						
Ac. Acético	177,70	136,60	88,60	1,30	1,10	1E-2
Ac. Propiónico	Trazas	5,90	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas
Ac. Butírico	Trazas	663,10	Trazas	Trazas	Trazas	760,70
Sólidos susp. (mg/L)						
SST	266	230	232	188	306	154
SSV	254	204	218	170	270	79
Sulfuro (mg/L)						
En el gas	9,30	10,20	14,70	21,00	15,00	10,20
En el efluente	71,50	145,30	26,70	247,40	575,40	771,30
Reducción de $\text{SO}_4^{2-}$ (%)	5,80	50,00	44,30	79,40	76,00	66,00
Flujo electr. (%)						
BPM	95,48	96,96	96,83	92,51	82,93	7,55
BSR	1,52	3,04	3,17	7,49	17,07	92,45

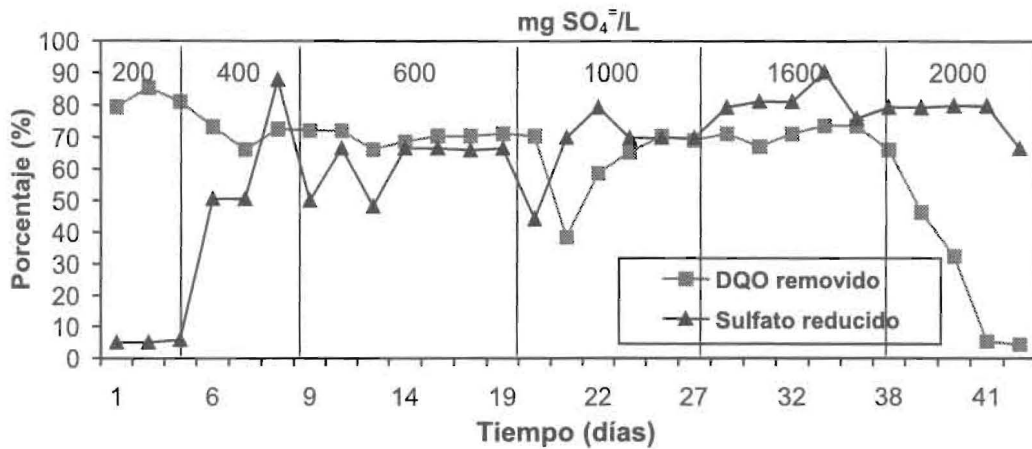


Figura 2. Relación del porcentaje de remoción de DQO y reducción de sulfato durante la aplicación de sulfato en el sistema.

robio, la materia orgánica es degradada para permitir la producción de metano, pero cuando se agrega al sistema un agente perturbador, en este caso  $\text{SO}_4^{2-}$ , se trunca la normal degradación de la materia orgánica provocando así una disminución en la DQO removida. En estudio presentado por Lens *et al.* [11], concluyeron que altas concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  (1 g/L) en el influente aumentan el metabolismo de las BSR en la biopelícula anaerobia y como resultado decrece la producción de biomasa alrededor de un 50%, es decir, el incremento microbial se verá afectado por las altas concentraciones de este compuesto. En la Figura 2 también se puede notar lo contrario a la DQO, donde la remoción de sulfato se incrementa a medida que se aumenta la concentración de sulfato en el sistema, obteniéndose valores que van desde 5.0 a 82.00% de remoción. Lo anterior ayuda a entender que las altas concentraciones de sulfato en el sistema producen una competencia entre las BSR y las BPM por el hidrógeno y acetato disponible, donde las BSR tienen una mayor afinidad por el sustrato que las BPM [1]. En la carga de 600 mg/L de sulfato se observa un valor atípico de 15.63% de sulfato reducido, se presume obedece a un error experimental, ya que todos los parámetros de control estaban en las mismas condiciones que para los otros datos. El hidrógeno y el acetato pueden servir como donadores de electrones para la reducción de sulfato a sulfuro, obstaculizando la producción de metano y favoreciendo la reducción del sulfato [12]. La producción de biogas en el sistema durante el agregado de concentraciones de

sulfato, tuvo un comportamiento decreciente al inicio y con la adaptación de los microorganismos al medio fue ascendiendo notoriamente, debido a que el sulfato sirve de sustrato para las BSR, quienes incrementan la producción de biogas. El rango en la producción de biogas estuvo entre 2.43 a 0.574 L/d. En el caso del metano fue disminuyendo (79.75 a 46.78%), con el incremento en la concentración de sulfato. Con el contenido de metano se puede observar fácilmente la inhibición de las bacterias metanogénicas, dado que en la etapa de la metanogénesis es donde se genera metano. Resultados semejantes fueron obtenidos por Flores y Torres (1998) [10], en un reactor por carga tratando glucosa y con concentraciones de sulfato desde 600 a 2000 mg/L, donde la producción de biogas y contenido de metano fue afectada por la presencia de sulfato en el sistema. La Figura 3 refleja el comportamiento de estos dos parámetros durante la inyección de sulfato en el UASB.

La concentración de sulfuro durante la adición de  $\text{SO}_4^{2-}$ , tanto en el efluente como en el biogas se fue incrementando con el aumento en la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$ . En el efluente del reactor se encontraron concentraciones de sulfuro desde 71.50 hasta 771.30 mg/L para concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  de 200 a 2000 mg/L respectivamente. Con este resultado se soporta lo planteado en investigación realizada por Rincón [13], en donde se determinó que la toxicidad del sulfuro ha sido observada desde 200 a 1500 mg/L, a menos que ocurra una aclimatación o que las concentraciones de sulfuro pudieran ser reducidas por preci-

Tabla 4  
Relación de DQO/SO<sub>4</sub><sup>=</sup> en el efluente del reactor UASB

Tiempo (días)	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> aplicado (mg/L)	DQO <sub>salida</sub> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> salida (mg/L)	Relación DQO/SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>
1		824.90	190.00	4.30
2	200	589.20	190.00	3.10
5		757.60	188.44	4.00
6		1060.60	200.00	5.30
7	400	1346.00	200.00	6.70
8		1094.30	48.60	22.50
9		1111.11	200.00	5.50
12		1111.11	200.00	5.50
13		1346.80	311.20	4.30
14		1245.80	200.00	6.20
15	600	1178.40	200.00	5.90
16		1178.40	506.20	2.30
19		1144.80	200.00	5.70
20		1178.40	334.20	3.50
21		2457.00	300.00	8.20
22		1649.00	205.70	8.00
25	1000	1380.50	300.00	4.60
26		1178.40	300.00	3.90
27		1227.40	300.00	4.10
28		1144.80	206.10	5.50
31		1313.10	300.00	4.40
32	1600	1144.80	300.00	3.80
33		1043.80	156.30	6.70
37		1043.80	383.40	2.70
38		1346.80	409.30	3.30
39		2140.00	412.50	5.20
40	2000	2693.00	400.00	6.70
41		3780.00	400.00	9.45
45		3825.00	666.50	5.70



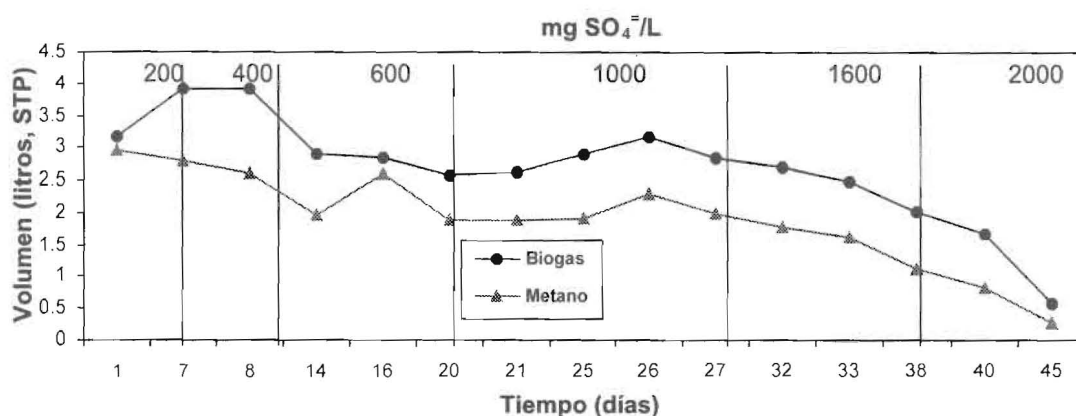


Figura 3. Variación de la producción de biogás y metano en función a la concentración de sulfato aplicada.

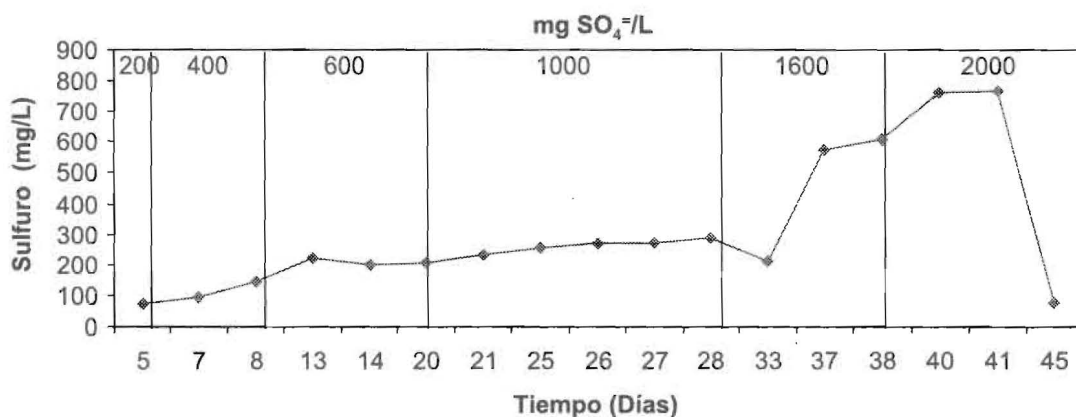


Figura 4. Relación entre la concentración de sulfuro en el efluente y la concentración de sulfato aplicada.

pitación o por desprendimiento en fase gaseosa. En la carga de 600 mg/L de sulfato se observa un valor atípico de 2.6 y 2.84 litros de metano y biogás respectivamente, se presume obedece a un error experimental, ya que todos los parámetros de control estaban en las mismas condiciones que para los otros datos. La Figura 4 muestra el comportamiento del sulfuro en el efluente durante la aplicación de concentraciones de sulfato en el reactor UASB.

En reactores anaerobios que contienen sulfato, los electrones del sustrato son compartidos entre la reducción de sulfato por las BSR y la producción de metano por las BPM, es decir entre ambas reacciones se reparte la cantidad global de electrones que son consumidos durante las reacciones de reducción de sulfato, como en la producción de metano; esto no quiere decir que

los electrones presentes sean compartidos en proporciones iguales [2]. En la presente investigación, a partir de la aplicación de sulfato, la tendencia del flujo de electrones era hacia las BPM (95.50%), apreciándose en la producción de metano que fue parecido a la producción que se obtuvo al final de la estabilización con carga orgánica de 4 Kg DQO/m<sup>3</sup>d. Al incrementarse la concentración de sulfato, el flujo de electrones se dirigía hacia la reducción de sulfato, haciendo que esta reducción cada vez fuera mayor. Este cambio direccional del flujo de electrones es debido a que las BSR poseen una mayor afinidad por el sustrato que las BPM, es así, cuando la concentración de sulfato es elevada a valores altos (2000 mg/L), como en este ensayo, las BSR llegan a inhibir a las BPM. La Figura 5 refleja este comportamiento.

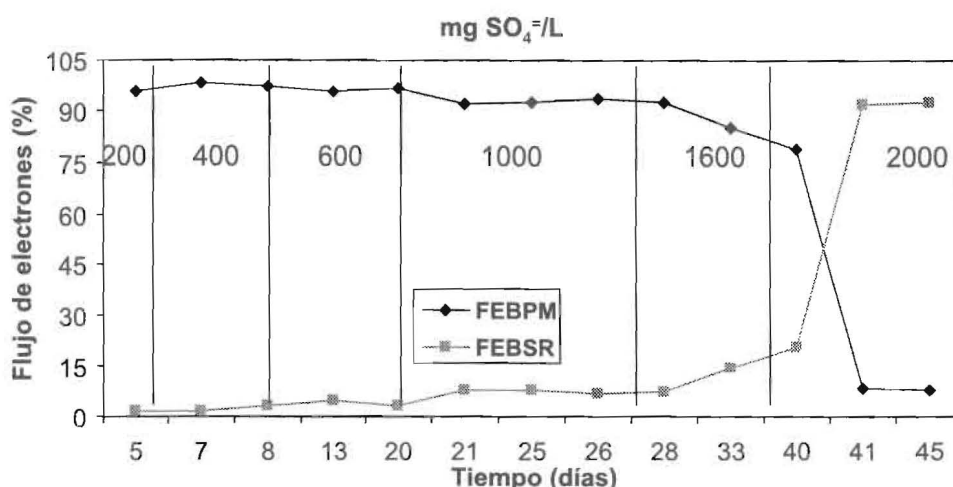


Figura 5. Flujo de electrones para las BPM y BSR.

El flujo de electrones es uno de los parámetros que ayuda a fortalecer el concepto de inhibición del proceso metanogénico, basado en la competencia termodinámica, en donde al inicio de la aplicación de  $\text{SO}_4^{=}$ , el flujo de electrones era muy pequeño, pero a medida que se incrementó la concentración de sulfato, se apreció un mayor favorecimiento en la reducción de sulfato por las BSR que en la producción de metano por las BPM, debido a que la reducción de sulfato es una reacción más espontánea que la producción de metano, y el flujo de electrones tiende hacia la reducción de sulfato. Con las concentraciones de sulfato aplicadas al sistema UASB en este estudio (200 a 2000 mg  $\text{SO}_4^{=}$ /L), se puede observar la tendencia del flujo de electrones y a la vez afirmar la inhibición y colapso del sistema en su totalidad. Comportamiento parecido al presente estudio es reportado por Flores y Torres [9]; López y Moncada [14], en investigaciones realizadas con un sistema de reactores por carga, donde aplicaron concentraciones altas y bajas de sulfato respectivamente.

### Conclusiones

1. Se pudo comprobar que para la degradación de este tipo de sustrato (glucosa), es necesario el suministro de suficiente alcalinidad para mantener el rango de pH requerido para el funcionamiento de los reactores UASB en las mejores condiciones.

2. El sulfato es un ion que afecta al sistema anaerobio, inhibiendo de manera rápida en un rango de concentración comprendido entre 1000

y 2000 mg/L, correspondiendo una relación de  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{=}$  entre 2.7 y 9.45 respectivamente. Concentraciones bajas de  $\text{SO}_4^{=}$  (200 mg/L) actúa como un estimulante de la actividad microbiana.

3. La producción de metano se ve afectada directamente por la aplicación de concentraciones de sulfato al sistema, llegando hasta un 46.86% de metano y con producción de biogás de 0.60 L/d. Esta disminución es a consecuencia de la competencia entre las BPM y las BSR, por el hidrógeno y acetato disponible.

4. La remoción de DQO disminuye llegando a 4.40% a medida que se incrementa la reducción de sulfato, alcanzando entre 80 y 90% de reducción; esto a causa de que el tratamiento anaerobio se ve afectado por la presencia de altas concentraciones de sulfato, impidiendo la normal degradación del material orgánico y dando paso a la reducción de sulfato, el cual es convertido a sulfuro.

5. Con la remoción de DQO, que es un parámetro indicador de la posible inhibición de las BPM por las BSR, se puede decir que el sistema fue casi totalmente inhibido arrojando un 4.37% de remoción de DQO, donde se pudo observar una disminución en la degradación de la materia orgánica, para producir metano.

6. El flujo de electrones en el sistema, es un indicador de la inhibición de las BPM, dado que durante la aplicación de sulfato el flujo de electrones alcanzó una dirección hacia las BSR, obteniéndose para ello 7.55% para las BPM y 92.45% para las BSR, al final del proceso.

### Referencias Bibliográficas

1. Li, Y. Lam, and Fang, H. "Interactions between methanogenic, sulfate reducing and syntrophic acetogenic bacteria in the anaerobic degradation of benzot". *Wat. Res.* Vol 30 N° 7 (1996). pp. 1555-1562.
2. Isa, Z; Grusenmeyer, S. and Vertraete. "Sulfate Reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion". *Microbiological aspects applied and envir. Microb.* Vol 51 N° 3 (1986). pp. 580-587.
3. Souza M.E.: "Criteria for the Utilization, Design and Operation of UASB Reactor". *Wat. Sci. Tech.* Vol. 18 N° 12 (1986). pp. 65-69.
4. Standard Methods for the Examination of water and Wastewater. APHA-AWWA- WEF. (1992) 18 th Ed.
5. Yang G., Anderson G.K.: "Effects of wastewater Composition on Stability of UASB". *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 19 N° 5 (1993). pp. 958-977.
6. Fang H.H., Chui H.K.: "Maximun COD Loading Capacity in UASB Reactor at 37°C". *J. Environ Eng ASCE*, Vol. 119 N° 1 (1993). pp.103-119.
7. Paula J., Foresti E.: "Kinetic Studies on UASB Reactor Subjected to Increasing COD Concentration". *Wat. Sci. Tech.* Vol 25 N° 7 (1992). pp. 103-111.
8. Lettinga G., Roersma. "Anaerobic Treatment of Domestic Sewage at Ambient Temperature Using a Granular Bed UASB Reactor". *Bio-technology and Bioengineering* Vol XXV. (1983). pp.1701-1723.
9. Hogetsu, A. T. Ishikawa, T. Tanabe, S. Yodate and J. Sawada. "High rate anaerobic digestion of wool scouring wastewater in a digester combined with membrane filter". *Wat. Sci. Technol.* Vol. 25 N° 7 (1992).pp. 341-350.
10. Flores, M y Torres, C "Tratamiento anaerobio mesofílico por carga de aguas residuales sintéticas con alto contenido de sulfato". Trabajo especial de grado.(1998). pp. 82-87.
11. Lens, P.; Massonre, A.; Rozzi A. and Vertraete, W. "Effect of sulfate concentration and scraping on aerobic fixed biofilm reactors". *Wat. Res.* Vol. 29 N° 3 (1995). pp. 857-870.
12. McCartney, N. and Oleszkiewicz, J. "Competition between methanogens and sulfate reducer: Effect ó CDO: sulfate ratio and acclimation". *Wat. Envir. Res.* Vol. 65 N° 5 (1991). pp. 655- 663.
13. Rincón, N. "Tratamiento anaerobio de proteína mediante un reactor UASB". Trabajo especial de grado. MsC. En Ciencias ambientales. Universidad del Zulia. (1996). pp. 34-45.
14. López, F. y Moncada, M "Tratamiento anaerobio mesofílico de agua residual sintética con bajo contenido de sulfato". Trabajo especial de grado. Universidad del Zulia. (1997).

Recibido el 26 de Octubre de 1998

En forma revisada el 5 de Febrero de 2001