

75802
mes un

DIGESTION ANAEROBIA DE UN EFLUENTE SINTETICO CONTENIENDO ACIDO P.TOLUICO

Antonio Espinosa, Jean-Pierre Guyot* y Hervé Macarie.

Universidad Autónoma Metropolitana.
Departamento de Biotecnología.
A.P. 55-535, Iztapalapa 09340, México.
*Mission ORSTOM, México.

RESUMEN

Dos reactores UASB (1 y 2) fueron alimentados con un efluente conteniendo como sola fuente de carbon y energia, un compuesto aromático (ácido p.tolúico) a una concentración de 0.5 g/l. Con el reactor 1 se investigó, a un TRH constante de 5 días, el efecto sobre el arranque de la presencia de sulfato ferroso en cantidades muy limitantes en el efluente (0.1 g/l FeSO₄.7H₂O) y el efecto de la adición de acetato sobre la degradación del aromático. La adición de FeSO₄ en el reactor 1 se tradujo por una reducción del lodo (+188.5 mv a -41.2 mv) la cual fue responsable del arranque del reactor y de la obtención de una eficiencia de remoción de 56.1%. La adición de acetato en el agua de alimentación de este mismo reactor mas tarde inhibió completamente la degradación del aromático. Con el reactor 2 se siguió el comportamiento del sistema en función del TRH. Para un TRH de 7.6 días y una carga volumétrica de 0.136 KG DQO/m³/d, este reactor presentó una eficiencia de remoción de DQO de 68.4%. Para TRH inferiores, la eficiencia de remoción disminuyó.

anaerobia de efluentes de la producción de levadura y de destileria (Frostell, 1982; Braun y Huss, 1982).

En este trabajo se determinó el efecto de la adición de sulfato ferroso en cantidad muy limitante sobre el arranque de un reactor UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) alimentado con un efluente sintético que contiene ácido p-tolúico (ácido 4- metil benzoico) (p-tol). Este compuesto aromático se encuentra naturalmente en varias aguas residuales (Noyola et. al., 1990; Leenheer et. al., 1976) y su biodegradabilidad en anaerobiosis es conocida (Horowitz et. al., 1982).

El acetato acompaña muchas veces los compuestos aromáticos en las aguas residuales de la industria química y petroquímica (Borghans y Van Driels, 1988; Noyola et. al., 1990; Leenheer et. al., 1976). Dolfing y Tiedje (1988) mostraron que el acetato inhibe la metanización del benzoato. Por estas razones se determinó también el efecto de la adición de acetato sobre la degradación del p-tol por el reactor UASB.

El uso de tal efluente sintético en condiciones controladas permite de estudiar y entender de manera más fina los fenómenos que pueden ocurrir con efluentes reales de la industria.

INTRODUCCION

En los procesos de tratamiento anaerobios de aguas residuales, el arranque es una etapa crítica para cualquier tipo de reactor. El tiempo necesario para su realización es muy importante, en el caso ideal debe ser el más corto posible. Varios factores pueden afectarlo, entre ellos que el Inóculo no se encuentre en condiciones suficientemente reducidas, o no pueda autoreducir su medio de cultivo. Para que la fermentación metanogénica se lleve a cabo, un potencial de oxido-reducción inferior a - 330 mv (Zehnder, 1978) es necesario.

Generalmente para efluentes fácilmente biodegradables que contienen por ejemplo polisacáridos o proteínas, no se presenta este tipo de problema. Al contrario, para efluentes más recalcitrantes, como los que contienen compuestos aromáticos (las aguas residuales siendo aeróbicas antes de entrar al tratamiento) este parámetro puede revelarse como el factor limitante del arranque, dada la dificultad que tienen las bacterias para reducir su medio ambiente a partir de dichos compuestos.

Varias estrategias pueden emplearse para contrarrestar este fenómeno. Se puede por ejemplo, adicionar al agua un sustrato fácilmente metabolizable, como la sacarosa (Noyola et. al., 1988) o un agente mineral como el sulfuro de sodio. Este compuesto es empleado para reducir los medios de cultivo en microbiología de los anaerobios estrictos. Sin embargo las bacterias metanogénicas son inhibidas por concentraciones de sulfuros superiores a 200 mg/l (Mulder, 1984). Este reactivo, además muy inestable, debe entonces manipularse con mucho cuidado. Para eliminar estos problemas se puede emplear sulfato ferroso (FeSO₄), el cual es reducido en el reactor por las bacterias sulfatoreductoras a sulfuro ferroso (FeS) quien forma un precipitado y no deja sulfuro de hidrogeno libre disuelto (forma inhibidora). Bajo la forma precipitada, los sulfuros no parecen afectar a las bacterias metanogénicas y la conversión de la materia orgánica hasta metano puede realizarse (Guyot et. al., 1985). Confirmando este hecho, otros autores usaron cloruro ferroso para evitar la inhibición por sulfuros durante la digestión

MATERIAL Y METODOS

Descripción de los reactores.

Dos reactores UASB de 3.6 l (reactor 1) y 2.75 l (reactor 2) de volumen útil fueron utilizados. El reactor 1 estaba constituido de una columna de vidrio de 9.6 cm de diámetro interior y 45 cm de altura. El reactor 2, también de vidrio, tenía solamente un diámetro interior de 9 cm y 35 cm de altura. Los reactores ubicados en un cuarto de temperatura controlada (32-36.5°C) fueron alimentados por medio de bombas peristálticas y estaban equipados con una columna de medición de biogas llena de agua de la llave acidificada a pH inferior a 4 y saturada con NaCl.

Características del agua de alimentación.

El agua residual sintética empleada durante el estudio tenía la composición que se presenta en la tabla 1. En el caso del reactor 2 esta composición fue mantenida a lo largo del experimento. En el caso del reactor 1 las concentraciones de ácido p-tolúico, bicarbonato y sulfato ferroso fueron modificadas por períodos según las condiciones experimentales. El efluente sintético se preparo en condiciones aerobias de la manera siguiente: 0.5 g de p-Tol se agregaba a 500 ml de agua de la llave, la cual se calentaba hasta completa disolución del compuesto. Una vez enfrida a temperatura ambiente, se adicionaba a la solución obtenida 500 ml de una solución acuosa de sales y metales. El efluente así realizado se almacenaba a 6°C con agitación.



20 DEC. 1995

O.R.S.T.O.M. Fonds Documentaire
N° : 43172
Cote : B ex 1

TABLA 1. Composición del agua residual sintética.

Compuesto	concentración mg/l
ácido p.tolúico (98%)	500
NaHCO ₃ (industrial)	500
FeSO ₄ ·7H ₂ O	100
NH ₄ Cl (industrial)	660
(NH ₄) ₂ SO ₄ (industrial)	250
K ₂ HPO ₄	130
KH ₂ PO ₄	100
CaCl ₂ ·2H ₂ O	200
MgCl ₂ ·6H ₂ O	100
(NH ₄) ₂ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	10
ZnCl ₂	1
CoCl ₂	1
MnCl ₂	1
NiCl ₂	0.2
AlK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	0.1
CuCl ₂	0.05

Arranque y operación de los reactores.

Los dos reactores habían sido inoculados durante un estudio anterior con lodos activados proviendo de la planta de tratamiento de aguas negras de la UNAM.

El reactor 1 había sido alimentado con el agua residual de una empresa que produce ácido tereftálico (Guyot *et. al.*, 1990) y el reactor 2 con una mezcla de ácidos grasos volátiles y sulfato ferroso (Lara Magaña *et. al.*, 1989).

En un principio los dos reactores fueron vaciados de su contenido líquido. El reactor 1 se volvió a llenar con un litro de agua sintética (1 g p-Tol/1; 0.2 g NaHCO₃/1; sin FeSO₄) y el reactor 2 solamente con 250 ml (1 g p-Tol/1; 1 g NaHCO₃/1; 0.1 glucosa/1; 0.1 g FeSO₄·7H₂O/1). El volumen del reactor 1 fue ajustado con agua de la llave, el volumen del reactor 2 con el agua que se retiró del reactor después de ser filtrada. La alimentación en continuo empezó inmediatamente a un tiempo de retención hidráulica (TRH) de 5 días. El reactor 2 fue operado a 5 diferentes TRH: 5.34 días (del día 0 al 37); 7.6 d (día 38-66); 3.2 d (día 67-250); 1.088 d (día 251-294); 7.34 d (día 295-331).

Se trató de mantener siempre el reactor 1 a un TRH de 5 días. Se modificó la composición de su agua de alimentación como se indica en la tabla 2.

TABLA 2. Modificaciones realizadas en la composición del efluente del reactor 1 durante su operación.

día	p.tol g/l	NaHCO ₃ g/l	FeSO ₄ · 7H ₂ O g/l	Gluc* g/l	Ac* g/l
0-6	1	1	-	-	-
7-11	1	1	-	0.1	-
12-19	1	1	0.1	0.1	-
20-34	0.5	0.5	0.1	0.1	-
35-97	0.5	0.5	0.1	-	-
98-269	0.5	0.5	-	-	-
270-320	0.5	0.5	0.1	-	-
321-374	0.5	0.5	0.1	-	4.76

* Ac = Acetato.

* Gluc = Glucosa.

Métodos analíticos.

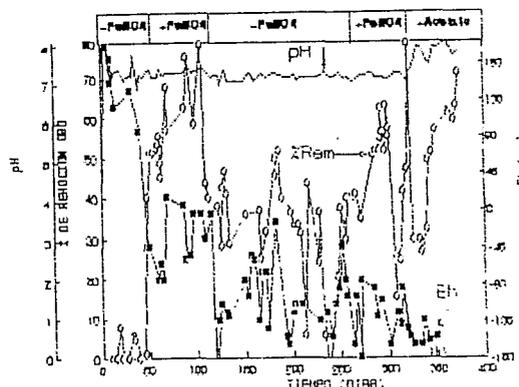
La DQO (Demanda Química de Oxígeno), la alcalinidad a pH de 4.32, el pH, la temperatura, los sulfatos (SO₄²⁻) se midieron de acuerdo con los métodos estándares (1985). El índice volumétrico de los lodos (IVL) y la velocidad máxima (V_{max}) de decantación se determinaron como lo describen Guyot *et. al.* (1990). El método de Mahoney *et. al.* (1987) fue empleado para estimar el diámetro de los gránulos. Los sulfuros disueltos se analizaron como lo indica (Cord-Ruwish, 1985). El potencial de óxido-reducción de los lodos se determinó con un electrodo combinado constituido de un electrodo de platino y de una referencia Ag/AgCl (ColeParmer N-05990-57). Las medidas se efectuaron 15 minutos después de introducir el electrodo en los lodos. Este tiempo fue determinado como suficiente para obtener al 96% de la respuesta final del electrodo y es coherente con lo que indica Howes *et. al.* (1981) en el caso de sedimentos de pantano usando un electrodo del mismo tipo (Pt,Ag/AgCl). Para obtener el potencial con respecto al electrodo de hidrógeno (Eh) se adicionó 216 mV al potencial medido (Hentges y Maier, 1972), este valor es válido para una temperatura de 35°C.

Los conteos microbianos se realizaron por la técnica del número más probable (NMP) con 5 tubos por dilución utilizando las técnicas del cultivo anaerobio (Hungate, 1969). La concentración de ácido p-tolúico se midió directamente sobre los influentes y efluentes centrifugados por espectrofotometría UV a 255 nm.

RESULTADOS Y DISCUSION

Durante los 19 primeros días de operación, el reactor 1 fue alimentado a un TRH de 5.2 días con un agua que contenía 1 g/l de ácido p.tolúico (tabla 2). En este período se observó una remoción casi nula de DQO (figura 1), probablemente debida a que el lodo presentaba un potencial de óxido-reducción muy alto (+168.5 mV; pH=7.18; 30.4°C).

Figura 1: Evolución de la eficiencia de remoción de DQO, del Eh y del pH del reactor 1.



La adición de glucosa el día 7 y de sulfato ferroso el día 12 (tabla 2) para reducirlo no tuvo éxito y no modificó el comportamiento del reactor. Suponiendo una posible inhibición de las bacterias por el ácido p.tolúico, el día 20 la concentración de este compuesto fue disminuida a 0.5 g/l, dicha concentración se mantuvo para el resto del estudio (tabla 2). Sin embargo hasta el día 37, el sistema no presentó ningún mejoramiento y el Eh del lodo era todavía muy positivo (+146 mv; pH=7.25; 32°C) (figura 1).

Se decidió entonces arrancar un segundo reactor (reactor 2) el cual tenía un lodo ya reducido (-104 mv; pH=7.2; 37°C). En 15 días, este reactor logró un estado estacionario (día 15 a 37) con una eficiencia de remoción de DQO de 57.3% y un Eh de -189 mv (pH=7.27; 34.6°C) (tabla 3).

Tabla 3: Características del agua de alimentación y de los periodos estacionarios del reactor 2.

Días	0-37	38-66	67-250	251-294	295-331
TRH (días)	5.34	7.6	3.2	1.088	7.34
DQO Entrada					
mg/l	1049.4	1034.35	998.2	997.47	1014.3
Alcalinidad de					
Ent. mg CaCO ₃ /l	473.6	448.5	418.8	448.6	427.2
T. efluente °C	34.6	34	32.12	33.93	34.6
pH influente	7.25	6.98	7.26	7.24	7.51
Eh influente mv	+183	+148.5	+139	+141	+162.16
% rem. de DQO	57.3	68.44	44.05	21.5	65.6
CV *	0.196	0.136	0.31	0.92	0.138
CO *	0.0146	0.01	0.0184	0.054	8.14E-3
AS *	8.35E-3	6.9E-3	8.1E-3	0.0116	5.34E-3
pH Lodos	7.27	7.28	7.1	7.18	7.04
Eh Lodos mv	-189	-216.5	-210.4	-183	-194.8
g SSV/reactor	37.1	-	46.7	-	-
IVL ml/g	6.57	-	6.87	-	-
Vmax m/h	2.03	-	2.37	-	-
Diametro de los Granulos mm	0.136	-	0.134	-	-

* CV = Carga volumetrica (Kg DQO Alim./m³ reactor/dia).

CO = Carga Organica (Kg DQO Alim./Kg SSV/d).

AS = Actividad especifica (Kg DQO rem./Kg SSV/d).

En vista de estos resultados, el día 38, se adicionó 1 g de FeSO₄.7H₂O y 2.56 g de glucosa en los lodos del reactor 1 para que la glucosa reduzca indirectamente los sulfatos dando como resultado la formación de FeS, el cual crea condiciones reductoras. Se siguió alimentando también el reactor con agua que contenía 0.1 g/l de FeSO₄.7H₂O. Catorce días después de la adición, el Eh de los lodos disminuyó sensiblemente hasta un promedio de -41.2 mv (pH=7.32; 33.3°C), lo que causó un incremento en la eficiencia de remoción hasta un valor estacionario de 56.1% (día 52 a 97; figura 1). Esta eficiencia es muy parecida a la obtenida previamente con el reactor 2 al mismo TRH, a pesar de que la cantidad de lodos en cada reactor fue muy diferente (tabla 3; tabla 4).

Con el fin de determinar si el efecto de la adición de FeSO₄ era irreversible y entonces podía servir para facilitar el arranque de los digestores, el día 98 se eliminó el sulfato ferroso del agua de alimentación del reactor 1 (tabla 2). Muy rápidamente la eficiencia de remoción se redujo (figura 1) hasta llegar en el equilibrio a un 38.3% (día 112 a 209 y 251 a 266) (tabla 4).

Tabla 4: Características del agua de alimentación y de los periodos estacionarios del reactor 1.

días	0-19	20-97	98-269	270-320	321-374
TRH (días)	5.15	5.47	5.25	6	5.02
DQO Entrada					
mg/l	2074.6	1037.8	1013.8	996.1	3818.2
Alcalinidad de					
Ent. mg CaCO ₃ /l	-	473	427.35	450.8	1911.7
pH influente	7.2	7.12	7.06	7.3	7.2
Eh influente mv	-	+164.6	+150.3	+145	+160
T. efluente °C	30.4	33.3	32.2	33.9	34
% rem. de DQO	0	56.14	38.3	53.4	62.44
CV *	0.403	0.190	0.193	0.166	0.760
CO *	0.213	0.1	0.114	0.098	0.448
AS *	0	0.00561	0.0436	0.0523	0.28
pH lodos	7.25	7.32	7.2	7.19	8
Eh lodos mv	+168.5	-41.2	-106	-128	-226
Biogas					
m ³ /m ³ /d (PTN)	0	0	0	0	0.202
g SSV/reactor	6.8	-	6.1	-	-
IVL ml/g	26.2	-	16.3	-	-
Vmax m/h	3.1	-	4.84	-	-
Diametro de los granulos mm	0.22	-	0.188	-	-

* CV, CO y AS tienen el mismo significado que lo indicado para la tabla 3.

Sin embargo, el potencial redox se mantuvo a un valor adecuado, e incluso más reductor (-106 mv; pH=7.2; 32.2°C). La diferencia de eficiencia con respecto al equilibrio anterior fue de 17.8%. Este valor no se puede explicar por el Eh de los lodos o por la fracción del p.tol. que podría ir vía sulfato reducción con los 0.1 g/l de sulfato ferroso. Considerando que algunos compuestos aromáticos son completamente oxidados por respiración sulfato hasta CO₂ y H₂S (Berry *et. al.*, 1987); la ecuación de degradación del p.tol. es en consecuencia:



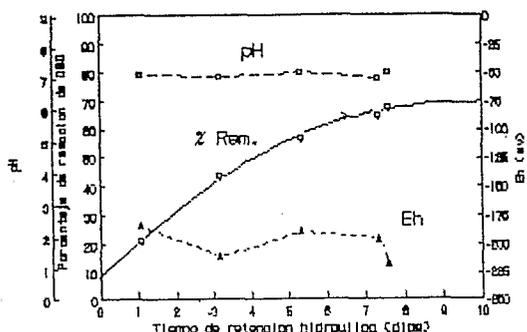
lo que indica que solo 1.08% del p.tol. puede ser oxidado por esta vía. La disminución de eficiencia podría entonces deberse a una limitación en hierro porque la fracción mineral del agua sintética no lo contiene y que 0.1 g/l de FeSO₄.7H₂O corresponde a 20 mg/l de Fe²⁺. Sin embargo el agua de la llave que sirve para prepararlo tiene 400 ug/l de hierro. (Incluyendo todos los grados de oxidación) y éste último se presenta como impureza en varios de los reactivos empleados.

El día 270 se adicionó de nuevo sulfato ferroso al agua de alimentación del reactor 1 (tabla 2) para determinar si el sistema volvía a restablecerse. Efectivamente, 15 días después el reactor presentó un estado estacionario (día 285 a 305 y 315 a 320) con una eficiencia de remoción de DQO (53.4%) y un Eh (-128 mv; pH=7.2; 33.9°C) parecidos a los encontrados durante la alimentación previa con sulfatos (día 52 a 97) aún si el TRH fue un poco más alto (tabla 4; figura 1). Esto confirma la importancia del SO₄²⁻ o del Fe²⁺ para el crecimiento de los microorganismos. Hubiera sido interesante ver el efecto del Fe²⁺ solo, agregando por ejemplo al agua cloruro ferroso.

En el caso del reactor 2, la eficiencia de remoción de la DQO disminuyó rápidamente cuando se reducía el TRH (figura 2; tabla 3). Aun si no se determinó perfectamente, la eficiencia de remoción pareció estabilizarse a tiempos de retenciones hidráulicas superiores a 7 días. Esto nos indica que el p.tol es difícilmente biodegradable, o que por lo menos su cinética de degradación es muy

larga. Las actividades específicas encontradas para los dos reactores confirman este hecho (tabla 3 y 4). Además para un TRH de 7.6 días, la eficiencia máxima de remoción de DQO obtenida fue de 68.4%. El pH y el Eh de los lodos para este reactor se mantuvieron muy estables, y las condiciones fueron altamente reductoras (tabla 3; figura 2).

Figura 2: Efecto de la variación del TRH en la eficiencia de remoción de DQO del reactor 2 así como en el Eh y pH de su lodo.



La aparente degradación del p.tol no fué acompañada de la producción de biogas en ninguno de los reactores. Sin embargo, conteos microbianos realizados en los lodos durante la operación mostraron la presencia de toda la cadena bacteriana necesaria para la mineralización del p.tol hasta metano y CO₂ (tabla 5).

Tabla 5: Resultados de los conteos Microbianos por MPN

Conteos Bacterianos	Reactor 1 Bact/g SSV	Reactor 2 Bact/g SSV
BMH*	6.73 E8	1.73 E9
BMA*	2.5 E8	2.08 E8
BUP*	5.7 E7	5.56 E7
BUB*	6.7 E7	9.0 E7
BUp.tol*	9.6 E8	2.43 E8
BSRUL+	8.75 E8	1.51 E7
BSRUp.tol+	7.29 E8	1.51 E7

* Determinados el día 218 para el reactor 2 y 236 para el 1.

+ Determinados el día 290 para el reactor 2 y 308 para el 1.

BMH = Bacterias Metanogénicas Hidrogenofilicas.

BMA = " " " " Acetoclasticas.

BUP = Bacterias Usando el Propionato.

BUB = " " " " el Butirato.

BUp.tol = Bacterias usando el p.tol.

BSRUL = Bacterias Sulfato Reductoras Usando el Lactato.

BSRUp.tol = " " " " Usando el p.tol.

Los potenciales redox obtenidos (tabla 3 y 4) fueron altos comparados con el valor de -330 mV citado en la literatura como potencial mínimo para la realización de la metanogénesis (Zehnder, 1978), lo que hubiera podido inhibirla. No obstante los Eh medidos por García y Mendoza (tesis de licenciatura en elaboración) en lodos y estiercol de vacas alimentados en reactores UASB con glucosa y/o ácidos grasos volátiles son del mismo orden (-132 mV a -180 mV; pH⁷; 35°C) a los encontrados en este estudio. A pesar de ello en su trabajo, la metanogénesis se desarrolló sin problema. Lara Magaña et. al. (1989) incluso mostraron que de 2 reactores UASB alimentados con la misma agua residual sintética, el reactor que presentaba el

mejor rendimiento biogas (m³ CH₄/Kg DQO rem./d) era el reactor alimentado además con sulfato ferroso.

Los altos potenciales redox podrían explicarse por el hecho que el agua residual sintética se preparó en aerobiosis, y que por lo tanto parte de su oxígeno disuelto (DO) podría encontrarse en los lodos y aumentar los valores de Eh. Sin embargo, mediciones de DO realizadas los días 359 y 360 en el reactor 1 y los días 377 y 378 en el reactor 2 mostraron una DO de 5.1 mg/l en el agua de alimentación y de solamente 0.1 y 0.15 mg/l para los reactores 1 y 2 respectivamente. Los valores de DO en los lodos de los reactores fueron poco representativos debido a la exactitud de la mayoría de los oxímetros (0.10 ± 0.05 mg/l) (Apha, 1985). La concentración de oxígeno disuelto se puede, entonces, considerar como prácticamente despreciable y no debería afectar tanto los valores de potencial redox.

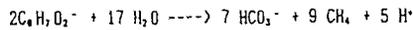
Se mostró también la presencia de bacterias sulfatoreductoras capaces de crecer con el p.tol como única fuente de carbono y energía (tabla 5). En este último caso, la concentración de sulfatos presentes en el efluente como FeSO₄·7H₂O, (NH₄)₂SO₄ y AlK(SO₄)₂·12 H₂O fué de 216.4 mg/l, cantidad que permitiría solamente la degradación de 13.6% del p.tol por sulfatorreducción lo que está lejos de las eficiencias obtenidas (tabla 3 y 4) y por lo tanto no explica completamente la ausencia de metano. Por otra parte, ningún sulfuro disuelto pudo ser determinado en el agua de salida del reactor 1 durante los días 326 a 346 de operación y solamente 12.18 mg/l fueron detectados en el reactor 2 del día 308 a 331 mientras que la cantidad de sulfuros teóricamente producibles bajo la forma de H₂S es de 76.8 mg/l. Estas concentraciones están por debajo de los niveles de inhibición de la metanogénesis (Mulder, 1984). Otra alternativa podría ser que el p.tol. no sea eliminado por vía biológica, sino por vía física como la decantación o la adsorción sobre los lodos. Esta teoría debe ser rechazada dado que la eficiencia de remoción de DQO del reactor 1 es nula durante 45 días (figura 1) mostrando que el p.tol. no se fija sobre los lodos biológicos. Se investigó también si el p.tol. se fijaba sobre los precipitados de FeS. Para ello, se realizaron unas pruebas "batch" en frascos de suero consistiendo en agregar al medio sintético, preparado de manera convencional (tabla 1), varias concentraciones de sulfuro ferroso. El FeS fue formado de manera indirecta, adicionando Na₂S y FeSO₄ para obtener el precipitado a la concentración requerida. La atmósfera de los frascos fue cambiada por nitrógeno. El compuesto aromático y el precipitado fueron dejados en contacto a 35°C bajo agitación durante un día, tiempo correspondiente al tiempo de retención aparente del agua al nivel de los lodos. Se midió la DQO de los medios centrifugados antes y después de la agitación. Los resultados (tabla 6) muestran que las diferencias obtenidas son poco representativas y corresponden a las variaciones de la técnica de medición de DQO.

Tabla 6: Resultados de la prueba "batch" de fijación del p.tol sobre el FeS.

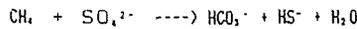
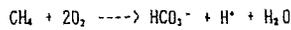
[FeS] g/l	[p.tol] g/l	Diferencia de DQO después 1 día de Contacto
0	0.5	3.8%
3.16	0.5	5%
0.316	0.5	5.35%
0.0316	0.5	0%

Otra alternativa podría ser la oxidación biológica del metano a CO₂ en aerobiosis o en anaerobiosis. Este fenómeno es conocido en sedimentos de lagos y de mar, aun si el último es todavía controvertido (Frenzel et. al., 1990; Iversen et. al., 1987). En

anaerobiosis, el metano parece ser oxidado por respiración sulfato (Panganiban et al., 1979). Estos dos fenómenos podrían llevarse a cabo en los digestores. En el caso de nuestros reactores, a partir (i) de las concentraciones de oxígeno disuelto (5.1 mg/l) y sulfatos en el agua de alimentación, (ii) de la ecuación de producción de CH₄ a partir del ácido p.toluico:



y (iii) de las ecuaciones estequiométricas de oxidación del metano por el oxígeno o los sulfatos:

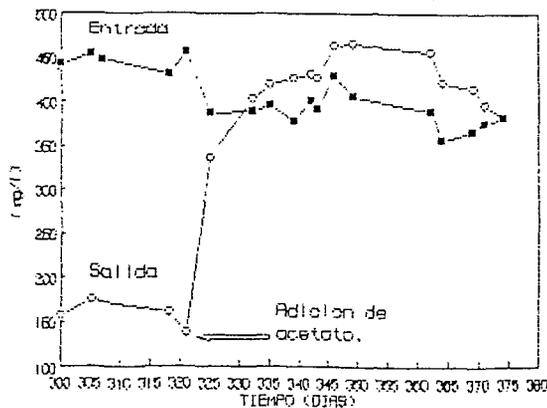


se puede evaluar, considerando un 55% de conversión del p.tol a metano que 0.78% del CH₄ podría ser oxidado por el O₂ y 24.8% por los sulfatos. Sin embargo, la conversión de los sulfatos no fue de 100% en ambos reactores como lo indico cualitativamente la formación de un precipitado abundante de sulfato de bario después adición de BaCl₂ en las aguas de salida. Estas consideraciones teóricas permiten explicar parcialmente la ausencia de producción de metano. Para confirmar esta hipótesis una cuantificación de los microorganismos capaces de realizar tales reacciones esta en curso. Además se esta determinando si los lodos presentan buenas características cinéticas de uso de los ácidos acético, butírico, propiónico y cual podría ser el efecto de varias concentraciones de p.tol sobre estas actividades.

El día 321, 4.78 g de acetato fueron agregados al agua de alimentación del reactor 1 como segunda fuente de carbon y energía (tabla 2). Inmediatamente la producción de biogas empezó y 26 días después de la adición, el reactor presentó un nuevo estado de equilibrio (día 347 a 374) con una eficiencia de remoción de DQO de 62.4% y una producción de biogas de 726 ml/días (condiciones normales) (tabla 4; figura 1). Casi inmediatamente también, la concentración de p.tol medida a 255 mm aumento en los efluentes de los reactores (fig 3) hasta llegar a valores iguales o superiores a los de los influentes.

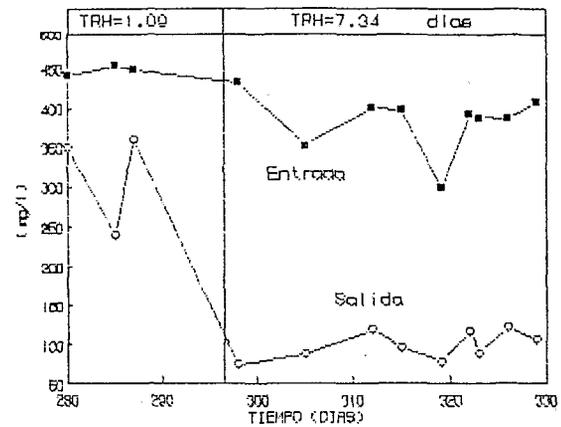
Esto indica una inhibición total de la degradación del compuesto aromático, o por lo menos un bloqueo de su degradación hasta un compuesto intermedio que tendría una absorbancia mayor a la misma longitud de onda. Esta aparente inhibición es en buen acuerdo con los resultados de inhibición de la degradación del ácido benzoico en presencia del ácido acético obtenidos por Dolfig y Tiedje (1988) con un cultivo bacteriano mixto definido.

Figura 3: Efecto de la adición de acetato en el agua de alimentación del reactor 1 sobre la degradación del ácido p.toluico.



Al contrario, el tratamiento anaerobio con un reactor UASB de un efluente que contiene 19.5 g de ácido acético y 0.45 g de fenol no presentó un fenómeno de inhibición: El fenol fue eliminado con una eficiencia de 99% (Borghans y Van Driel, 1988). Sin embargo, los autores no indicaron si el fenol fue realmente convertido a metano o si fue retenido en los lodos por adsorción sin ser degradado. En el caso del reactor 2, la concentración del p.tol por espectrofotometría UV estuvo coherente con las mediciones de DQO y el efecto del TRH sobre ellas (figura 4).

Figura 4. Variación de la concentración de p.tol, medida por espectrometría UV.



A la vista de estos resultados, es entonces muy importante en el caso de efluentes reales que contienen una mezcla de compuestos aromáticos y ácido acético, o otros ácidos grasos volátiles intermedios de la degradación del aromático, de seguir no solamente la remoción de DQO como factor demostrando la factibilidad del tratamiento anaerobio, sino también, la concentración de los aromáticos en el efluente con el fin de determinar posibles efectos inhibidores sobre la degradación de estos compuestos.

El diámetro de los granulos era muy chico al arranque de los reactores. Se mantuvo casi constante durante el experimento (tabla 3 y 4). El IVL y el V_{max} fueron bastante buenos para los 2 reactores; el 1, incluso, mejoró sus características de sedimentación. Los lodos de cada reactor fueron finalmente observados al microscopio óptico y presentaron una gran homogeneidad morfológica cuanto a las bacterias. En ambos casos se pudo determinar 2 tipos morfológicos predominantes, un bacilo largo, delgado presentando inclusiones y un bacilo mas chico y gordo con las extremidades redondas, a veces en división.

CONCLUSIONES

El sulfato ferroso puede ser empleado como agente químico para reducir los lodos de los reactores UASB cuando estos no pueden autoreducirse debido a las características del agua de alimentación.

68.4% del ácido p.toluico pudo ser degradado en anaerobiosis a un TRH de 7.6 días y una carga volumétrica de 0.136 kg DQO/m³/d. Esta eficiencia disminuyó rápidamente con el TRH mostrando que la cinética de degradación del p.tol es muy lenta. La eliminación del FeSO₄ del efluente tuvo el mismo resultado pero no afectó el Eh.

El p.tol no fue aparentemente mineralizado hasta CH_4 , tampoco pudo serlo completamente por sulfato reducción. La ausencia de metano podría deberse parcialmente a su oxidación anaerobia.

El acetato a la concentración de 4.78 g/l inhibió totalmente la degradación del compuesto aromático.

AGRADECIMIENTOS.

Un financiamiento parcial fue obtenido de la Organización de los Estados Americanos y de la Comunidad Económica Europea. Agradecemos Eduardo Castillo Chaires y Leticia Montoya por su asistencia técnica, así como David Rodríguez, Elber Salazar, Beatriz Schettino y Graciela Flores por su ayuda en la realización del manuscrito.

BIBLIOGRAFIA

- APHA, AWWA and WPCF. (1985). *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 16th edition, Washington DC.
- Berry D. F., Francis A. J. and Bollag J. M. (1987). Microbial Metabolism of Homocyclic and Heterocyclic Aromatic Compounds Under Anaerobic Conditions. *Microbiol. Rev.* 51, 1: 43-59.
- Borghans A. J. M. L. and Van Driel A. (1988). Application of Biothane UASB Reactor to a Chemical Wastewater Containing Phenol and Formaldehyde. In Poster Paper, 5th Int. Symp. Anaerobic Digestion, Tilche A. and Rozzi A. ed., Monduzzi editore, Bologna, 627-630.
- Braun R. and Huss S. (1982). Anaerobic Digestion of Distillery Effluents. *Process. Biochem.* 17: 25-27.
- Cord-Ruwish R. (1985). A Quick Method for the Determination of Dissolved and Precipitated Sulfides in Cultures of Sulfate Reducing Bacteria. *J. Bacteriol. Methods.* 4: 33-36.
- Dolfing J. and Tiedje J. M. (1988). Acetate Inhibition of Methanogenic Syntrophic Benzoate Degradation. *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 7: 1871-1873.
- Frenzel P., Thebrath B. and Conrad R. (1990) Oxidation of Methane in the Oxidic Surface Layer of a Deep Lake Sediment (Lake Constance). *FEMS. Microbiol. Ecol.* 73: 149-158.
- Frostell B. (1982). Anaerobic Fluidized Bed Experimentation with a Molasses Wastewater. *Process. Biochem.* 17: 37-40.
- Guyot J. P., Macarie H. and Noyola A. (1990). Anaerobic Digestion of a Petrochemical Wastewater Using the UASB Process. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 24/25: 579-589.
- Guyot J. P., Traore I. and Garcia J. L. (1985). Methane Production from Propionate by Methanogenic Mixed Culture. *FEMS. Microbiol. Let.* 1, 26: 329-332.
- Hentges D. J. and Maier B. R. (1972). Theoretical Basis for Anaerobic Methodology. *Am. J. Clin. Nut.* 19, 25: 1299-1305.
- Horowitz A., Shelton D. R., Cornell C. P. and Tiedje J. M. (1982). Anaerobic Degradation of Aromatic Compounds in Sediments and Digested Sludge. *Dev. Ind. Microbiol.* 23: 435-444.
- Hoves B. L., Howarth R. W., Teal J. M., Valiela I. (1981). Oxidoreduction Potentials in a salt Marsh, Special Patterns and Interactions With Primary Production. *Limnol. Oceanogr.* 26, 2: 350-360.
- Hungate R. E. (1969). A Roll Tubes Methods for the Cultivation of a Strict Anaerobe. *Methods in Microbiology*. Norris J. R. and Ribbons D. W. eds. Academic Press Inc. New York. 33: 117-132.
- Iversen N. Dremland R. S., Klug M. J. (1987) Big Soda Lake (Nevada) 3. Pelagic Methanogenesis and Anaerobic Methane Oxidation. *Limnol. Oceanogr.* 32, 4: 804-814.
- Lara Magaña M., Noyola A. y Guyot J. P. (1989). Efecto del sulfato Ferroso en el Arranque y Operación de un Reactor Anaerobio Tipo Lecho de Lodo Alimentado con Ácidos Grasos Volátiles. En *Memorias del III Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería*.
- Leenheer J. A., Malcolm R. L. and White W. R. (1976). Investigation of the Reactivity and Fate of Certain Organic Components of an Industrial Waste after Deep-Well Injection. *Environ. Sci. Technol.* 10: 445-451.
- Mahoney E. M., Varangu L. R., Cairns W. L., Kosaric N., Murray R. G. E. (1987). The Effect of Calcium on Microbial Aggregation During UASB Reactor Start Up. *Wat. Sci. Technol.* 19: 249-260.
- Mulder A. (1984). The Effect of High Sulfate Concentrations on the methane Fermentation of Wastewater. *Innovations in Biotechnology*. Houwink E. H. and Van Der Meer R. R. eds., Elsevier Science Publisher B. V. Amsterdam. 133-143.
- Noyola A., Guyot J. P. y Monroy O. (1988). Comparación Experimental de Dos Tipos de Reactores Anaerobios Avanzados. *Memorias del I Simposio Nacional Sobre Ingeniería Ambiental*. UNAM, México, 119-197.
- Noyola A., Macarie H. and Guyot J. P. (1990). Treatment of a Terephthalic Acid Plant Wastewater With an Anaerobic fixed Film Reactor. *Environ. Technol. Let.* 11: 239-248.
- Panganiban A. T., Patt JR. T. E., Hart W. and Hanson R. S. (1979). Oxidation of Methane in the Absence of Oxygen in Lake Water Samples. *Appl. Environ. Microbiol.* 37, 2: 303-309.
- Zehnder A. J. B. (1978). Ecology of Methane Formation. In *Water Pollution Microbiology*. Mitchell R. ed., John Wiley & Sons, Inc. 349-376.