

ACLIMATACIÓN DE UN INÓCULO SULFATO REDUCTOR PARA LA ELIMINACIÓN DE SULFATOS EN UN REACTOR DISCONTINUO ANAEROBIO

Moreno Gloria⁽¹⁾

Maestra en Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Técnica académica en el *Grupo de Investigación en el Tratamiento Biológico de Aguas Residuales Industriales* de la coordinación de Bioprocesos Ambientales del Instituto de Ingeniería, UNAM.

Moreno Jaime

Doctor en Ingeniería Eléctrica (Control Automático) por la Universität der Bundeswehr-Hamburg, en Hamburgo. Investigador Titular de la Coordinación de Automatización del Instituto de Ingeniería (UNAM). Dirige un grupo de investigación en control no lineal y robusto, con aplicación a procesos biológicos, y diseño de observadores robustos para sistemas no lineales.

Buitrón Germán

Doctor en Ingeniería del Tratamiento de Aguas del Instituto Nacional de Ciencias Aplicadas de Toulouse, Francia. Investigador Titular que dirige el *Grupo de Investigación en el Tratamiento Biológico de Aguas Residuales Industriales*. Actualmente es coordinador del área de Bioprocesos Ambientales del Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Dirección (1): Coordinación de Bioprocesos Ambientales, Edificio 5, Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, 04510. México D.F. Tel: +52 (55) 5623-3600, ext. 3677; Fax: +52 (55) 5616-2798. ¹E-mail: gmro@pumas.ii.unam.mx

RESUMEN

Una gran cantidad de efluentes industriales contienen altas concentraciones de sulfatos y materia orgánica. El tratamiento anaerobio de este tipo de aguas residuales genera sulfuro de hidrógeno o ácido sulfhídrico que a determinadas concentraciones es tóxico para las bacterias metanogénicas. Una alternativa para el tratamiento de este tipo de efluentes es la vía metabólica de la sulfato reducción; sin embargo, una limitante es la disponibilidad de inóculo con la actividad metabólica adecuada para reducir elevadas concentraciones de sulfatos. En este trabajo se presenta la obtención de una biomasa sulfato reductora a partir de lodo granular anaerobio en un reactor discontinuo que servirá como inóculo para el tratamiento de efluentes contaminados con elevadas concentraciones de sulfatos. El reactor se operó utilizando un efluente sintético compuesto de lactato y sulfatos en una relación estequiométrica de DQO/sulfato de 0.67 y un pH de 7.5. Se trabajó con una concentración de sulfatos de 2.5 g SO₄²⁻/L y una estrategia de aclimatación de eficiencias fijas. Los resultados muestran que es posible incrementar la actividad metabólica de las bacterias sulfato reductoras dando como resultado la obtención de un inóculo sulfato reductor con eficiencias de eliminación de los sulfatos del 70% y con una velocidad de remoción de sulfatos de 3.2 g SO₄²⁻/L-d en 25 días. Esto hace se posible reducir el tiempo de arranque de los reactores anaerobios para el tratamiento de efluentes con altas concentraciones de sulfatos. Además se mostró que el lodo granular anaerobio es una fuente adecuada para la obtención de inóculos sulfato reductores debido a su contenido de bacterias sulfato reductoras.

PALABRAS CLAVE: sulfato reducción, reactor discontinuo, aclimatación, inóculo.

1. INTRODUCCIÓN

Una gran cantidad de procesos industriales generan efluentes que contienen materia orgánica y altas concentraciones de sulfatos (SO₄²⁻), entre las que se incluyen las industrias de producción de aceite comestible, pulpa y papel, procesos fotográficos, refinерías y explosivos entre otras (Silva *et al.*, 2002).

Durante el tratamiento biológico de estos efluentes por vía anaerobia las bacterias sulfato reductoras (BSR) y las bacterias acidogénicas, acetogénicas y metanogénicas, compiten por los compuestos orgánicos y el hidrógeno como sustrato (Oude Elferink *et al.*, 1994). En el caso de las BSR éstas utilizan el sulfato como aceptor final de electrones durante la oxidación de la materia

orgánica. Esta es la reducción disimilatoria de sulfatos, en donde el sulfato es reducido a sulfuro, en condiciones estrictamente anaerobias.

En estos casos los grupos tróficos de la metanogénesis se encuentran en desventaja debido a su sensibilidad a los niveles tóxicos del sulfuro producido por las bacterias sulfato reductoras, lo que provoca una serie de problemas como la reducción en la cantidad y calidad del biogás, mal olor y toxicidad que eventualmente pueden llevar a la inhibición del proceso metanogénico (Koster *et al.*, 1986). Además de los problemas anteriores, los efluentes de estos procesos anaerobios pueden contener una concentración importante de sulfuro de hidrógeno o ácido sulfhídrico (H_2S) que se emite al ambiente como sulfuro disuelto en las aguas residuales y como ácido sulfhídrico en gases de desecho. En este caso el efecto adverso en el ambiente se origina debido a que de acuerdo a Celis, (2004) el H_2S tienen una alta demanda de oxígeno: por cada mol de H_2S se necesitan dos moles de O_2 para formar sulfato.

Para evitar los problemas anteriores, una alternativa para el tratamiento anaerobio de este tipo de efluentes es favorecer la vía de la sulfato reducción, basada en los procesos biológicos del ciclo del azufre que se lleva a cabo en dos etapas. En la primera se aprovechan las capacidades metabólicas de las BSR para lograr la reducción completa no asimilativa del sulfato a sulfuro; en la segunda etapa el sulfuro producido es oxidado biológicamente a azufre elemental. El azufre producido, al ser insoluble, puede separarse de la corriente líquida y ser reutilizado para la producción de fertilizantes y ácido sulfhídrico (van Lier, *et al.*, 2001).

Para la optimización de la primera etapa de los procesos biológicos del ciclo del azufre, es importante contar con un inóculo sulfato reductor capaz de degradar elevadas concentraciones de sulfatos, lo que permitirá reducir los tiempos de arranque de los reactores y trabajar con elevadas eficiencias de remoción de sulfatos. Sin embargo, una limitante es el origen del inóculo que define la composición microbiana del mismo. Una forma de obtener este inóculo es ejercer una presión de selección que favorezca el predominio y crecimiento de la población de bacterias sulfato reductoras a través de la manipulación de las condiciones ambientales por ejemplo el pH del reactor (Omil *et al.*, 1996) y la aclimatación del consorcio a los sulfatos lo que crea condiciones desfavorables para otros grupos de bacterias.

Los reactores discontinuos SBR (en inglés Sequencing Batch Reactor), presentan grandes ventajas sobre los sistemas continuos para la degradación de compuestos específicos debido a la presión de selección que ejercen sobre los microorganismos logrando la selección de su estado fisiológico (Irving y Ketchum, 1989). En un proceso discontinuo todo el tratamiento se lleva a cabo en un solo reactor con diferentes fases separadas en el tiempo. La operación de estos reactores consiste en la repetición de cinco fases bien definidas en el tiempo que son: *llenado, reacción, decantación, vaciado y tiempo muerto*. En donde la flexibilidad en su operación es que la duración de cada fase se planea en función de los resultados requeridos. El objetivo de este trabajo fue la obtención de un inóculo sulfato reductor a partir de lodo granular anaerobio en un reactor secuencial anaerobio que servirá como inóculo para el tratamiento de efluentes contaminados con sulfatos

2. METODOLOGÍA

2.1 Dispositivo experimental

El proceso discontinuo fue usado debido a que se observó la selección y enriquecimiento de las poblaciones bacterianas deseadas en este tipo de procesos. El estudio se llevó a cabo en un reactor SBR con un volumen de trabajo efectivo de 7 L y un volumen de intercambio del 70%, el reactor contó con una línea de alimentación, un sistema de agitación para el mezclado a 150 rpm, una descarga y se operó a temperatura ambiente. El pH se determinó con un electrodo de Ag/AgCl y un potenciómetro Orion 707. El reactor operó con las siguientes condiciones: tiempo de llenado 10 minutos; tiempo de reacción anaerobia: variable; tiempo de sedimentación: 30 minutos; tiempo de descarga: 5 minutos; tiempo de sedimentación: 30 minutos y volumen de intercambio del 70%. El reactor contó con un sistema lavador de gases para la remoción de H_2S y se mantuvo herméticamente cerrado bajo la campana de extracción.

2.2 Efluente sintético

El reactor se alimentó con agua residual sintética compuesta de: ácido láctico como fuente de carbono y sulfato (como sulfato de sodio) en una relación DQO/ SO_4^{2-} de 0.67, adicionada de nutrientes y oligoelementos de acuerdo a Visser *et al.* (1993). La operación del reactor se inició con 2.5 g/L de SO_4^{2-} . La solución de alimentación se ajustó a un pH = 7.5 con una solución 1M de NaOH. La tasa de remoción de sulfatos (q , $\text{gSO}_4^{2-}/\text{L-d}$) se evaluó tomando muestras del reactor a diferentes tiempos durante la operación de cada ciclo. Las muestras se centrifugaron a 5000 rpm y el sobrenadante se diluyó hasta lograr la dilución adecuada para ser analizada con el reactivo para sulfatos Sulfa Ver[®] (Hach, USA), previa curva de calibración en un espectrofotómetro HACH (DR 2010).

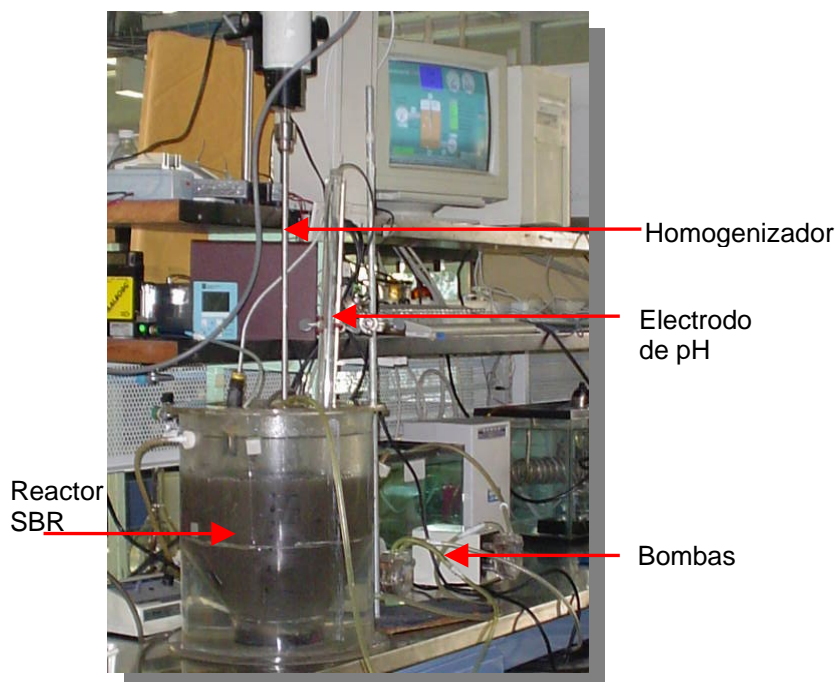


Figura 1: Reactor SBR para la aclimatación del lodo granular anaerobio para la obtención de un inóculo lodo sulfato-reductor.

2.3 Caracterización del inóculo anaerobio

El lodo granular anaerobio provino de un reactor anaerobio tipo UASB (en inglés Upflow Anaerobic Sludge Blanket) que trata aguas residuales de la industria cervecera. La determinación de los sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos fijos (SSF), sólidos suspendidos volátiles (SSV) e índice volumétrico de lodo fue de acuerdo a los Standard Methods, (1992). El reactor se inoculó con 340 mL de lodo granular anaerobio una concentración de SSV de 28.5 g/L y un IVL de 85 mL/g, previamente macerado en una cámara anaerobia marca McCoy. La cuantificación de las BSR se llevó a cabo, en el inóculo sin aclimatar y al final de la aclimatación, utilizando la técnica del número más probable (NMP) descrita por García *et al.*, (1982).

2.4 Aclimatación

La aclimatación del inóculo se llevó a cabo utilizando una estrategia de eficiencias fijas (Buitrón *et al.*, 2004) que consistió en aclimatar al inóculo anaerobio a la alimentación de un efluente sintético con sulfatos el tiempo necesario para alcanzar un porcentaje de eliminación previamente fijado, en este caso se fijó un 70 % de eficiencia de remoción de SO_4^{2-} para dar por finalizada la etapa de reacción. Después de lo cual la biomasa se sedimenta y el efluente tratado se retira para posteriormente volver a comenzar un nuevo ciclo de operación.

3. RESULTADOS

3.1 Caracterización del inóculo anaerobio

En la Tabla 1 se presentan los análisis realizados al inóculo anaerobio. Como se observa, el reactor inició con una concentración de SST y SSV de 2,100 y 1405 mg/L, respectivamente. Al final de la aclimatación la concentración para los SST fue de 1,580 mg/L y lo SSV de 1080 mg/L, lo que representa aproximadamente un 23% de pérdida de lodos. Esto se debe a que parte del lodo fue eliminado en cada ciclo de operación. El índice volumétrico de lodos (IVL), que indica las características de sedimentación del lodo en el reactor, tuvo un valor inicial de 70 y final de 95 ml/g, lo que pudo haber contribuido a la pérdida de lodos en el efluente. Los resultados de la tabla 1 de la cuantificación de las BSR muestran que en un inicio el inóculo presentaba un NMP de 9.3×10^9 /g SSV, finalizando con 9.5×10^9 /gSSV. Esto indica que este lodo granular anaerobio presenta una concentración adecuada de BSR lo que favorece, bajo las condiciones aquí probadas, su transformación en un lodo en donde el proceso metabólico de la sulfato reducción es el proceso dominante.

Tabla 1. Resultados de la caracterización inicial y final de la aclimatación a sulfatos

Parámetro	Lodo sin aclimatar	Lodo aclimatado
SST, mg/L	2100	1580
SSF, mg/L	695	400
SSV, mg/L	1405	1080
IVL, mL/g	70	95
BSR, NMP ($\times 10^9$)	9.3	9.5

3.2 Aclimatación

La aclimatación del inóculo anaerobio a la reducción de sulfatos (2.5 g/L) se logró en 26 días. Como se observa en la figura 2 al ciclo 1 le tomó 180 h para remover el 70% de los sulfatos alimentados, pero a medida que progresó la aclimatación la duración de los ciclos se redujo a 16 horas (ciclo 9) conservando las mismas eficiencias de eliminación de sulfatos. El pH del efluente se mantuvo entre 7.5 y 8.6 durante los 25 días de operación, lo que de acuerdo a Whiteley *et al.* (2003) demuestra indirectamente la actividad de las bacterias sulfato reductoras debido a que durante la sulfato reducción, el pH del sistema llega a ser más alcalino como resultado de las concentraciones de los iones carbonatos, hidroxilos y sulfuros, lo que en conjunto con la reducción de los sulfatos indican la actividad metabólica de las BSR.

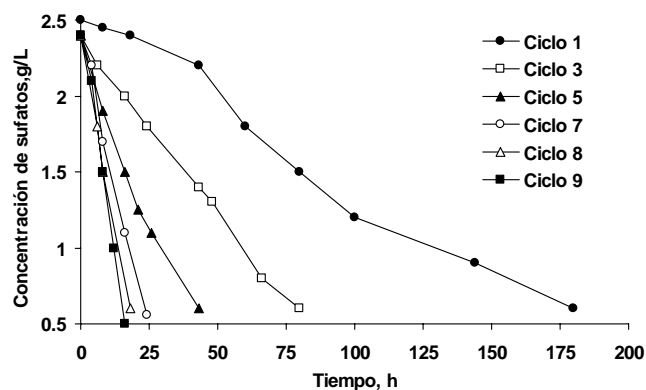


Figura 2: Cinéticas típicas durante la aclimatación a los sulfatos de un inóculo anaerobio

En la figura 3 se presentan la evolución de algunos ciclos de aclimatación del inóculo con respecto a su duración en horas y de la q para éstos mismos ciclos. Se observó que la q para el ciclo 1 fue de $0.15 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{L-d}$ mientras que al final de la aclimatación (ciclo 9) se obtuvo un valor de $3.2 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{L-d}$. Como se observa la actividad sulfato reductora del inóculo en un inicio era reducida, ya

que esta reacción tiende a competir con la metanogénica, debido a que como se indicó el inóculo provino de un reactor en donde el proceso de metanogénesis predominaba.

El valor de la q al final de la aclimatación de $3.2 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{L-d}$, en este estudio, es cercano a la reportada por Celis *et al.* (2005) de $4-6 \text{ g SO}_4^{2-}/\text{L-d}$ en un reactor de lecho fluidizado inverso de biopelícula alimentado con una mezcla de lactato, propionato y butirato en una relación DQO/ SO_4^{2-} de 0.67. Sin embargo, una ventaja de los reactores discontinuos, por su modo de operación, es la reducción del tiempo necesario para llevar a cabo la aclimatación; debido a las condiciones en cada ciclo de abundancia y ayuno del sustrato que resultan en una mayor remoción de sustrato a través de distintos ciclos de operación (Chiesa *et al.* 1985). En este estudio se logró la aclimatación de un lodo metanogénico a un lodo sulfato reductor en 25 días. Actualmente, algunos resultados preliminares muestran que es posible incrementar la concentración inicial para la aclimatación de los sulfatos conservando las mismas eficiencias de eliminación.

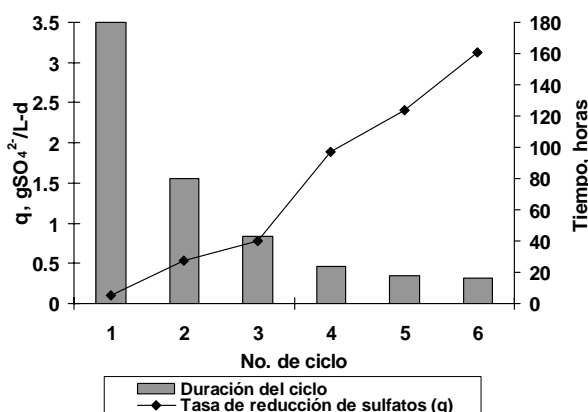


Figura 3: Evolución de la tasa de reducción de los sulfatos y de la duración de los ciclos durante la fase de aclimatación a la sulfato reducción del inóculo anaerobio.

4. CONCLUSIONES

La utilización del reactor discontinuo y la estrategia de aclimatación a los sulfatos favoreció el incremento de la actividad metabólica de las bacterias sulfato reductoras, promoviendo la transformación de un inóculo con una actividad preponderantemente metanogénica en un inóculo sulfato reductor aclimatado a altas concentraciones de sulfatos ($2.5 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{L}$). El inóculo así obtenido fue capaz de eliminar un 73% de los sulfatos con una velocidad de remoción de sulfatos de $3.2 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{L-d}$. El lodo granular anaerobio es una fuente adecuada para la obtención de un inóculo sulfato reductor debido a que en forma natural se presentan las bacterias sulfato reductoras en un número adecuado. Esto hará posible reducir el tiempo de arranque de los reactores anaerobios para el tratamiento de efluentes con altas concentraciones de sulfatos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado con el financiamiento del Instituto de Ingeniería de la UNAM, a través de los proyectos A2.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CELIS, GARCÍA, MARIA DE LOURDES BERENICE. Bioeliminación de óxidos de azufre de efluente. Tesis de Doctorado en Biotecnología, UAM-Iztapalapa, diciembre, 2004.
2. CHIESA, S.C., IRVINE, R.L., MANNING Jr. J.F., Feast/Famine growth environmental and activated sludge population selection. *Biotechnology and Bioengineering*, v.27,p. 526-569. 1985.

3. GARCIA, J.L., GUYOT, J.P., OLIVIER, B., TRAD, M., PAYCHENG, C. Ecologie de la digestion anaerobie. Cha. ORSTOM. Ser. Biol., v.45, p. 3-15.1982.
4. IRVINE, R.L., KETCHUM, L.H. Jr. Sequencing batch reactors for biological wastewater treatment. CRC Critical reviews in Environmental Control, v.18, num.4, p. 225-294. 1989.
5. KOSTER, I.W., RINZEMA, A., de VEGT., A.L. LETTINGA, G. Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at different pH levels. Water Research, v.29, p.1561-1567. 1986.
6. MORENO, G. BUITRÓN, G. Influence of the origin of the inoculum and the acclimation strategy on the degradation of 4-chlorophenol. Bioresource Biotechnology, v.94, n.2, p. 215-218.
7. OMIL, F., LENS, P., HULSHOFF POL, L., LETTINGA, G. Effect of upward velocity and sulfide concentration on volatile fatty acid degradation in a sulphidogenic granular sludge reactor. Process Biochemic, v.31, p. 699-710. 1996.
8. OUDE ELFERINK, S.J.W.H., VISSER, A., HULSHOFF, L.W., STAMS, A.J.M. Sulfate reduction in methanogenic bioreactors. FEMS Microbiology Reviews, v.15, p.119-136. 1994.
9. SILVA, A. J., VARESCHE, M.B., FORESTI, E., ZAIAT, M. Sulfate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. Process Biochemistry, v.37, p.927-935. 2002.
10. *STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER* .19a. ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA. 1995.
11. van LIER, IB., TILCHE, A, AHRING, B.K., MACARIE, H., MOLETTA, R., DOHANYOS, M., HULSHOFF POL, L. W. New perspectives in anaerobic digestion. Water Science and Technology, v.43, n.1, p. 1-18. 2001.
12. VISSER, A., BEEKSMA, I., van der ZEE, F., STAMS, A, LETTINGA, G. Anaerobic degradation of volatile fatty acid at different sulfate concentrations. Applied Microbiology and Technology, v.40, p. 549-546. 1993.
13. WHITELEY, C.G. BURGESS, J.E. MELAMANE, X., PLETSCHKE, B., B.ROSE.PD. The enzymology of sludge solubilization utilizing sulphate-reducing systems: the properties of lipases. Water Research, v.37, p. 289-296, 2003.