

03072



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

10  
29

**UNIDAD ACADEMICA DE LOS CICLOS PROFESIONAL  
Y DE POSGRADO DEL COLEGIO DE CIENCIAS Y  
HUMANIDADES  
FACULTAD DE QUIMICA**

**"EFECTO DE MICRONUTRIENTES EN LA  
TRANSFORMACION DE ACIDOS GRASOS VOLATILES  
A METANO EN UN PROCESO ANAEROBIO PARA  
TRATAR VINAZAS"**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
MAESTRA EN BIOTECNOLOGIA**

**P R E S E N T A:**

**LAURA ANGELICA ROSAS CALDERON**

MEXICO, D.F.,

1998.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

261292



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



# Unidad Académica de los Ciclos Profesional y de Posgrado

Insurgentes Sur y Circuito Escolar, Ciudad Universitaria, México, D.F., Código Postal 04510

UNAM-CCH

## PROYECTO ACADEMICO ESPECIALIZACION, MAESTRIA Y DOCTORADO EN BIOTECNOLOGIA SEDE FACULTAD DE QUIMICA

**BIOL. LAURA ANGELICA ROSAS CALDERON**

Alumna de la Maestría en Biotecnología,

Sede Facultad de Química

**P r e s e n t e**

Los miembros del Consejo Interno del Proyecto Académico Especialización, Maestría y Doctorado en Biotecnología, en sesión del 25 de enero de 1996, conocieron de su solicitud de asignación de JURADO DE EXAMEN para optar por el grado de MAESTRA EN BIOTECNOLOGIA, con la réplica de la tesis "Incremento de la degradación anaerobia de vinazas con micronutrientes en reactores tipo UASB", dirigida por el Dr. Adalberto Noyola Robles.

De su análisis se acordó nombrar el siguiente jurado:

PRESIDENTE	Dr. Adalberto Noyola Robles
VOCAL	Dr. Enrique Galindo Fentanes
SECRETARIO	Dra. Susana Saval Bohórquez
SUPLENTE	Dr. Guillermo Aguilar Osorio
SUPLENTE	Dr. Víctor Manuel Luna Pabello

Sin otro particular por el momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cd. Universitaria, D.F., a 16 de febrero de 1996.

LA COORDINADORA

**DRA. AMELIA FARRÉS GONZÁLEZ-SARAVIA**

C.c.p. Archivo

AFGS\*igg.

DEDICO ESTE TRABAJO A:

DIOS

Por la oportunidad otorgada.

A MIS PADRES

ING. JAIME ROSAS ZUMAYA  
TERESA SILVIA CALDERÓN SANDOVAL

Como reconocimiento y agradecimiento del invaluable apoyo brindado durante mi formación profesional.

A MIS HERMANOS:

SILVIA  
LEOPOLDO  
CLAUDIA

Por el apoyo y confianza que siempre recibí.

**A MI ASESOR EL DR. ADALBERTO NOYOLA ROBLES**

**Por ser una guía en la elaboración de este trabajo, por el apoyo y tiempo otorgados.**

**A LOS MIEMBROS DEL JURADO**

**Por sus comentarios encausados a mejorar este trabajo en todos sus aspectos.**

**AL ING. ANTONIO ESPINOSA FUENTES**

**Por haber realizado juntos este trabajo.**

## RESUMEN

Se evaluó una serie de estrategias encaminadas a reducir los niveles de ácidos grasos volátiles (AGV's) en el efluente de un proceso anaerobio, propuesto para tratar aguas residuales generadas en la producción de alcohol etílico. Para ello, se trabajó con dos reactores anaerobios de laboratorio tipo UASB alimentados con vinazas de melazas de caña a diferentes cargas orgánicas, ambos con columnas lavadoras de biogás de diferentes características.

El incremento en la concentración de vinazas hasta 61.1 g DQO/l a una carga orgánica de 17 kg DQO/m<sup>3</sup> d, provocó una acumulación de 7 g/l de AGV's, a la cual el ácido propiónico contribuyó con una concentración de 5.4 g/l, lo que se atribuye a que se redujo la dilución de potasio en un 25% y los sulfatos en un 41%, así como a la ausencia de micronutrientes en las vinazas. A pesar de las elevadas concentraciones de AGV's, los reactores mostraron una cierta estabilidad.

Como primera estrategia para remover los AGV's, se propuso una reacción de antagonismo entre los iones Mg<sup>2+</sup> y K<sup>+</sup>, para lo cual primeramente se adicionaron 500 mg/l de MgCO<sub>3</sub> y en otra etapa, 1.0 g de MgCl<sub>2</sub>. Sin embargo, estas adiciones no mejoraron el comportamiento del reactor, lo cual pudo deberse a una inadecuada concentración de iones magnesio (0.13 g/l) y a la presencia de otros cationes en las vinazas, que pudieron actuar como inhibidores sinérgicos.

Como segunda estrategia, la sola adición de Fe<sup>2+</sup> (200 mg/l) o bien de una mezcla de Co<sup>2+</sup> (5.5 mg/l), Ni<sup>2+</sup> (28 mg/l) y Mo<sup>6+</sup> (0.2 mg/l) y de éstos últimos con 1.3, 2.6 y 6 g/l de MgSO<sub>4</sub>, como fuente de sulfatos, no provocaron la remoción de AGV's.

Sin embargo, la adición en conjunto de Fe<sup>2+</sup> (100 mg/l), Co<sup>2+</sup> (10 mg/l), Ni<sup>2+</sup> (15 mg/l) y Mo<sup>6+</sup> (0.2 mg/l) provocó que el ácido acético fuera removido en un 87%, el propiónico en un 95%, el butírico en un 100% y los ácidos n-valérico e iso-valérico en un 99 y 94%, respectivamente. Cuando se operaba a una carga orgánica de 22 kg DQO/m<sup>3</sup> d, la actividad metanógena específica de lodo calculada a partir de la producción de metano se incrementó a un 75% con acético como sustrato, un 72% con propiónico y un 68% con butírico. Por su parte, la remoción de DQO se incrementó en un 26% adicional, la producción de biogás en un 25% y permitió trabajar a cargas orgánicas superiores a 25 kg DQO/m<sup>3</sup> d con concentraciones por abajo de 3 g/l de AGV's. La forma intercambiable de hierro en el lodo se incrementó de 8 al 27% del total y el níquel y cobalto finalmente fueron detectados en el efluente.

La estabilidad proporcionada por las columnas de lavado y recirculado de biogás fue similar y mantuvieron niveles de sulfuros inferiores a los tóxicos. Sin embargo, la columna con solución de NaOH mantuvo un menor nivel de éstos y permitió un enriquecimiento de CH<sub>4</sub> en la corriente gaseosa.

La relación de alcalinidades mostró ser un parámetro útil para determinar la estabilidad de los reactores anaerobios, ya que su variación indicó un cambio en la estabilidad de los reactores, debida a una acumulación de AGV's. Con base en ese parámetro, se definieron los aportes de alcalinidad externa para el control del reactor.

## LISTA DE TABLAS

<u>No. Tabla</u>	<u>No. Página</u>
4.1 Cambios de energía libre de las reacciones catalizadas por las bacterias anaerobias (Harper y Pohland, 1986).	19
5.1 Efecto de algunos metales alcalinos y alcalinotérreos en la actividad metanógena (McCarty, 1964).	23
5.2 Metales requeridos por la biomasa anaerobia en función de la concentración de DQO en el agua (Weiland y Rozzi, 1991).	24
5.3 Relaciones de antagonismo entre diferentes cationes (Kugelman y Chin, 1971).	25
5.4 Relaciones de sinergismo inhibitor entre diferentes cationes (Kugelman y Chin, 1971)	26
5.5 Distribución de las especies de sulfuros, carbonatos y fosfatos en un reactor anaerobio a pH 7.3 (Callander y Barford, 1983a).	29
6.1 Características de las vinazas producidas en diferentes países y con diferente materia prima	36
6.2 Producción de azúcar, melazas, alcohol etílico y vinazas en México (Azúcar, S.A. 1996).	37
6.3 Procesos biológicos anaerobios utilizados para depurar vinazas.	38
7.1 Características de las vinazas de melaza de caña utilizadas en este trabajo.	46
7.2 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 1).	48
7.3 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 2).	48
7.4 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 5).	49
7.5 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 6).	50
7.6 Concentración de micronutrientes adicionados en la alimentación del reactor UASB-1 (etapa 7).	50
7.7 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 7).	51

7.8 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 9).	52
7.9 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 11).	52
7.10 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 13).	53
7.11 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 14).	54
7.12 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 15).	54
7.13 Resumen de las condiciones de alimentación para el reactor UASB-1.	55
7.14 Condiciones de alimentación del reactor UASB-2 (etapa 5).	57
7.15 Condiciones de alimentación del reactor UASB-2 (etapa 6).	58
7.16 Concentración de micronutrientes adicionados en la alimentación del reactor UASB-2 (etapa 7).	58
7.17 Condiciones de alimentación del reactor UASB-2 (etapa 7).	59
7.18 Condiciones de alimentación del reactor UASB-2 (etapa 9).	59
7.19 Resumen de las condiciones de alimentación para el reactor UASB-2.	60
8.1 Relaciones de antagonismo en el reactor UASB-1 en las etapas 3 y 6.	69
8.2 Relaciones de antagonismo en el reactor UASB-1 en las etapas 8, 9 y 10.	70
8.3 Requerimiento de micronutrientes a diferentes concentraciones de DQO y carga orgánica con base en la concentración de AGV's.	74
8.4 Actividad metanógena de lodos que tratan diferentes aguas residuales.	77
8.5 Efecto de la implantación del lavador de biogás con solución de Fe-EDTA en el reactor UASB-2 (concentración de vinaza 15.4 y 18.3 g DQO/l; etapa 1 y 2, respectivamente).	82
ANEXO 1	
1 Características del influente y efluente del reactor UASB-1.	103
2 Actividad metanógena del lodo del reactor UASB-1.	108
3 Cuantificación de los diversos grupos microbianos en el lodo del reactor UASB-1	108
4 Promedio de la concentración de metales en el influente y efluente del reactor UASB-1 (mg/l) y porcentajes de retención.	109



5 Especiación de metales en el lodo del reactor UASB-1 (mg metal/g SSV).	110
6 Concentración de sulfuros y remoción de sulfatos en el reactor UASB-1.	111
7 Concentración de sólidos en el lodo del reactor UASB-1 (mg/l).	112
ANEXO 2	
1 Características del influente y efluente del reactor UASB-2.	124
2 Actividad metanógena del lodo del reactor UASB-2.	127
3 Cuantificación de los diversos grupos microbianos en el lodo del reactor UASB-2.	127
4 Promedio de la concentración de metales en el influente y efluente en el reactor UASB-2 (mg/l) y porcentajes de retención.	128
5 Especiación de metales en el lodo del reactor UASB-2 (mg metal/g SSV).	129
6 Concentración de sulfuros y remoción de sulfatos en el reactor UASB-2.	130
7 Concentración de sólidos en el lodo del reactor UASB-2 (mg/l).	131

## LISTA DE FIGURAS

<u>No. Figura</u>	<u>No. Página</u>
2.1 Flujo de energía en los procesos biológicos utilizados para tratar aguas residuales (Noyola, 1990).	3
2.2 Reactor anaerobio de lecho de lodos y flujo ascendente (UASB).	7
3.1 Flujo de substratos durante la digestión anaerobia de la materia biodegradable no solubilizada (Gujer y Zehnder, 1983).	10
4.1 Ruta bioquímica de la metilmalonil-CoA, propuesta para la degradación del ácido propiónico (Robbins, 1988).	17
4.2 Ruta metabólica propuesta para la degradación del ácido butírico por <i>Syntrophomonas wolfei</i> (Wofford et al., 1986).	18
4.3 Representación gráfica del efecto de la presión parcial de hidrógeno en la termodinámica de las reacciones de la digestión anaerobia (Harper y Pohland, 1986).	20
5.1 Relación del efecto de las sales y metales en la actividad bacteriana (Lester, 1987).	22
5.2 Relación de antagonismo y sinergismo en un sistema de dos componentes metálicos (Lester, 1987).	27
6.1 Diagrama de la producción de azúcar, melazas, alcohol y vinazas.	35
7.1 Reactor UASB-1 y su sistema lavador de biogás.	43
7.2 Reactor UASB-2 con el sistema lavador de biogás en continuo.	44
8.1 Influencia de la carga orgánica en el comportamiento del reactor UASB-2 de las etapas 2 a la 6 (etapa, carga orgánica en kg DQO/m <sup>3</sup> d; concentración de vinaza en g DQO/l: etapa 2: 5.6, 18.3; etapa 3: 10.6, 37.8; etapa 4: 15., 49.1; etapa 5: 17.3, 61.1; etapa 6: 18.8, 63.9).	62
8.2 Influencia de la carga orgánica en la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV's) en el reactor UASB-2, las etapas 2 a la 6 (etapa, carga orgánica en kg DQO/m <sup>3</sup> d; concentración de vinaza en g DQO/l: etapa 2: 5.6, 18.3; etapa 3: 10.6, 37.8; etapa 4: 15.1, 49.1; etapa 5: 17.3, 61.1; etapa 6: 18.8, 63.9).	64

8.3 Efecto del carbonato de magnesio (etapas 2 y 3) y del cloruro de magnesio (etapas 5 y 6) en la degradación de los ácidos grasos volátiles en el reactor UASB-1.	68
8.4 Efecto de la adición de los micronutrientes $Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Mo^{6+}$ y del sulfato de magnesio en la degradación de los AGV's en el reactor UASB-1 (A, B, C) y en el reactor UASB-2 (D).	72
8.5 Actividad metanógena del lodo de los reactores UASB-1 y UASB-2 durante los diferentes tratamientos aplicados.	76
8.6 Relación de la concentración de sulfuros totales y del $H_2S$ no ionizado con respecto a la concentración de AGV's en todas las etapas de los reactores UASB-1 y UASB-2.	83
8.7 Comparación de las soluciones de NaOH (reactor UASB-1, 61.8 g DQO/l) y Fe-EDTA (reactor UASB-2, 61.1 g DQO/l) empleadas para lavar el biogás bajo condiciones similares de alimentación (ambos en la etapa 5).	85
8.8 Influencia de la carga orgánica (A,B) y de la concentración de AGV's (C) en la producción de biogás en el reactor UASB-1 y UASB-2.	87
8.9 Evolución del pH, la alcalinidad y la relación de alcalinidades en el reactor UASB-1 después del incremento en la concentración de las vinazas de 66.2 a 94.8 g DQO/l (etapas 12 y 13, con cargas de 18.9 y 27.2 kg DQO/m <sup>3</sup> d, respectivamente).	89
8.10 Evolución de los AGV's en el reactor UASB-1 después del incremento en la concentración de las vinazas de 66.2 a 94.8 g DQO/l (etapas 12 y 13, con cargas de 18.9 y 27.2 kg DQO/m <sup>3</sup> d, respectivamente).	90
<b>ANEXO 1</b>	
1 Evolución de la producción de ácido acético en el reactor UASB-1.	113
2 Evolución de la producción de ácido propiónico en el reactor UASB-1.	114
3 Evolución de la producción de ácido butírico en el reactor UASB-1.	115
4 Evolución de la producción de ácido valérico en el reactor UASB-1.	116
5 Evolución de la eficiencia de remoción de DQO total en el reactor UASB-1.	117
6 Evolución de la eficiencia de remoción de la DQO soluble del reactor UASB-1.	118
7 Evolución de la producción de biogás en el reactor UASB-1.	119
8 Evolución del pH en el reactor UASB-1.	120

9 Evolución de la relación de alcalinidades en el reactor UASB-1.	121
10 Evolución de la producción de alcalinidad en el reactor UASB-1.	122
ANEXO 2	
1 Evolución de la producción de ácido acético en el reactor UASB-2.	132
2 Evolución de la producción de ácido propiónico en el reactor UASB-2.	133
3 Evolución de la producción de ácido butírico en el reactor UASB-2.	134
4 Evolución de la producción de ácido valérico en el reactor UASB-2.	135
5 Evolución de la eficiencia de remoción de DQO total en el reactor UASB-2.	136
6 Evolución de la eficiencia de remoción de DQO soluble en el reactor UASB-2.	137
7 Evolución de la producción de biogás en el reactor UASB-2.	138
8 Evolución del pH en el reactor UASB-2.	139
9 Evolución de la relación de alcalinidades en el reactor UASB-2.	140
10 Evolución de la producción de alcalinidad en el reactor UASB-2.	141
ANEXO 3	
Análisis 1 Evolución de remoción de DQO soluble (Reactor UASB-1).	144
Análisis 2 Producción de biogás (Reactor UASB-1).	144
Análisis 3 Producción de ácido acético (Reactor UASB-1).	144
Análisis 4 Producción de ácido propiónico (Reactor UASB-1).	144
Análisis 5 Eficiencia de remoción de DQO soluble (Reactor UASB-2).	144
Análisis 6 Producción de biogás (Reactor UASB-2).	144
Análisis 7 Producción de ácido acético (Reactor UASB-2).	145
Análisis 8 Producción de ácido propiónico (Reactor UASB-2).	145

## NOMENCLATURA

AGV's	Ácidos Grasos Volátiles
Alc.	Alcalinidad
ATP	Trifosfato de Adenosina
BSR	Bacterias Sulfato Reductoras
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
FAD	Dinucleótido de Flavina y de Adenina
FMP	Fuerza Motiva de Protones
HABR	Reactor anaerobio híbrido con baffles
NMP	Número Más Probable
N-total	Nitrógeno total
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Nitrógeno amoniacal
OLPA	Bacterias acetógenas productoras obligadas de hidrógeno
REMt	Eficiencia de remoción de DQO total
REMs	Eficiencia de remoción de DQO soluble
ST	Sólidos Totales
STV	Sólidos Totales Volátiles
STF	Sólidos Totales Fijos
SST	Sólidos Suspendidos Totales
SSV	Sólidos Suspendidos Volátiles
SSF	Sólidos Suspendidos Fijos
TOC	Carbón Orgánico Total
TRC	Tiempo de Retención Celular
TRH	Tiempo de Retención Hidráulica
TPN	Temperatura y Presión Normales (0°C y 1 atm)
UASB	Reactor anaerobio de lecho de lodos y flujo ascendente
$\alpha$	Relación de alcalinidad [ $\alpha = (\text{Alc. } 4.3 - \text{Alc. } 5.75)/(\text{Alc. } 4.3)$ ]
$\Delta G^\circ$	Energía libre de Gibbs

# CONTENIDO

## No. Página

RESUMEN

LISTA DE TABLAS

LISTA DE FIGURAS

NOMENCLATURA

1	INTRODUCCIÓN	1
2	PROCESOS BIOLÓGICOS ANAEROBIOS UTILIZADOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	3
	2.1 Procesos biológicos anaerobios	4
	2.2 Reactor anaerobio de lecho de lodos y flujo ascendente (UASB)	6
3	BIOQUÍMICA Y MICROBIOLOGÍA ANAEROBIA	9
	3.1 Hidrólisis y fermentación	10
	3.2 Acetogénesis	11
	3.3 Metanogénesis	13
4	CATABOLISMO DE LOS ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES (ACETOGÉNESIS)	16
	4.1 Deshidrogenación acetógena	16
5	LOS METALES EN EL PROCESO DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA	22
	5.1 Efectos de los metales en los microorganismos	22
	5.2 Disponibilidad de iones metálicos en un proceso de tratamiento anaerobio	27
	5.3 Distribución y especiación de los iones metálicos en el lodo anaerobio	30

5.4	Los metales en la digestión anaerobia	31
6	PRODUCCIÓN, CARACTERÍSTICAS Y TRATAMIENTO ANAEROBIO DE LAS VINAZAS	35
7	ESTRATEGIA EXPERIMENTAL	42
7.1	Descripción del dispositivo experimental	42
7.2	Parámetros y técnicas analíticas	44
7.3	Caracterización de las vinazas alimentadas	45
7.4	Inoculación y condiciones de alimentación	47
7.4.1	Condiciones de alimentación del reactor UASB-1	47
7.4.2	Condiciones de alimentación del reactor UASB-2	56
8	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
8.1	Acumulación de ácidos grasos volátiles y el efecto de la suplementación de los micronutrientes $Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Mo^{6+}$ en su degradación	61
8.1.1	Influencia de la carga orgánica	61
8.1.2	Influencia de los metales alcalinóterreos	66
8.1.3	Efecto de los micronutrientes ( $Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Mo^{6+}$ )	69
8.1.4	Efecto en la actividad metanógena de AGV's	75
8.2	Evaluación de la desorción de $H_2S$ y $CO_2$ del biogás	81
8.2.1	Control de la toxicidad del ácido sulfhídrico	81
8.2.2	Estabilidad y contenido de metano	84
8.3	Uso de la relación de alcalinidad como parámetro de control del funcionamiento de los reactores anaerobios	88
	CONCLUSIONES	93
	BIBLIOGRAFÍA	15
ANEXO 1	Tablas y gráficas del reactor UASB-1	102
ANEXO 2	Tablas y gráficas del reactor UASB-2	123
ANEXO 3	Análisis estadístico	142

# 1 INTRODUCCIÓN

Las vinazas son las aguas residuales que provienen de la fermentación y destilación del alcohol etílico, para lo cual se utilizan substratos fermentables como jugo de caña, melazas de caña o remolacha y soluciones de azúcar. En general, estos residuos contienen elevadas concentraciones de materia orgánica (DQO: 80 a 120 g/l; SSV: 60 a 100 g/l), inorgánica ( $K^+$ : 6-9 g/l;  $SO_4^{2-}$ : 3.5-4.5 g/l) y tienen un pH entre 3.5 y 4.0, por lo que al ser descargadas contaminan el ambiente de manera importante.

Un proceso biológico anaerobio es una tecnología adecuada para depurar este tipo de aguas residuales, ya que permite trabajar a altas cargas orgánicas con un mínimo consumo energético y genera como subproducto una mezcla gaseosa compuesta en un 60-70% de metano, elemento que potencialmente contribuiría a recuperar la inversión, en caso de ser aprovechado.

Sin embargo, en los procesos anaerobios alimentados con vinazas de melazas de caña a cargas orgánicas superiores a 15 kg DQO/m<sup>3</sup>d, se ha detectado una acumulación de productos intermedios (ácidos grasos volátiles) a concentraciones de ácido propiónico de hasta 10 g/l (Vlissidis y Zouboulis, 1993). Debido a lo anterior, las eficiencias de remoción de DQO se han limitado a un 60% como máximo con una cierta estabilidad en el proceso de tratamiento.

Las características propias de las vinazas y una nutrición inadecuada de las bacterias metanógenas podría ser la causa de la acumulación de ácidos grasos volátiles, ya que las vinazas carecen de  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Mo^{6+}$  (Ilangoan y Noyola, 1993), micronutrientes esenciales para el óptimo desarrollo y actividad de la biomasa anaerobia. Así mismo, una concentración de 2500 mg/l de potasio provoca una inhibición moderada en la actividad metanógena del lodo anaerobio (Kugelman y Chin 1971) y 150 mg/l de  $H_2S$  no disociado reduce la actividad de las bacterias productoras de metano (Speece, 1983).

Para incrementar la eficiencia de remoción de materia orgánica medida como DQO y la estabilidad del proceso, en este trabajo se buscó reducir la inhibición por potasio mediante la adición de magnesio y, mediante un sistema lavador-reciclador de gas, la inhibición por sulfuro de hidrógeno. Por otro lado, una mayor degradación de los ácidos grasos volátiles acumulados se indujo por una reacción de sulfatorreducción adicionando  $MgSO_4$  y, por la suplementación de los micronutrientes  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Mo^{6+}$ .



Para cumplir con lo antes propuesto se plantearon los siguientes objetivos:

## **OBJETIVO GENERAL**

Incrementar la eficiencia de remoción de materia orgánica y la estabilidad de un proceso de tratamiento anaerobio, para depurar las aguas residuales generadas en la producción de alcohol etílico (vinazas).

### **Objetivos particulares:**

1. Establecer la carga orgánica a la cual se presenta una acumulación de ácidos grasos volátiles, en especial de ácido propiónico, en un proceso biológico anaerobio alimentado con vinazas.
2. Reducir el efecto inhibitorio de los iones potasio mediante una reacción de antagonismo por iones magnesio.
3. Estimular la degradación del ácido propiónico mediante la sulfatorreducción, al suplementar sulfato de magnesio como fuente de sulfatos.
4. Determinar el efecto de los micronutrientes  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y Mo en la remoción de los ácidos grasos volátiles.
5. Evaluar el efecto de la desorción de  $H_2S$  sobre los niveles de sulfuros solubilizados en el sistema y por ende sobre la inhibición del proceso.
6. Evaluar la relación de alcalinidades como parámetro para medir el grado de estabilidad del proceso.

## 2 PROCESOS BIOLÓGICOS ANAEROBIOS UTILIZADOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

En un proceso biológico, la materia orgánica contaminante del agua es utilizada como sustrato por los microorganismos, con lo que obtienen la energía necesaria para llevar a cabo sus funciones de mantenimiento y de reproducción celular. Como consecuencia, los desechos orgánicos son transformados en nuevas células y otros productos que pueden ser en algunos casos fácilmente separados del agua.

La principal división entre los procesos biológicos utilizados para tratar aguas residuales, se basa en los requerimientos de oxígeno por parte de los microorganismos. Es así, que se tienen sistemas aerobios (donde los microorganismos requieren de oxígeno molecular libre en solución) y sistemas anaerobios (que requieren ausencia de oxígeno).

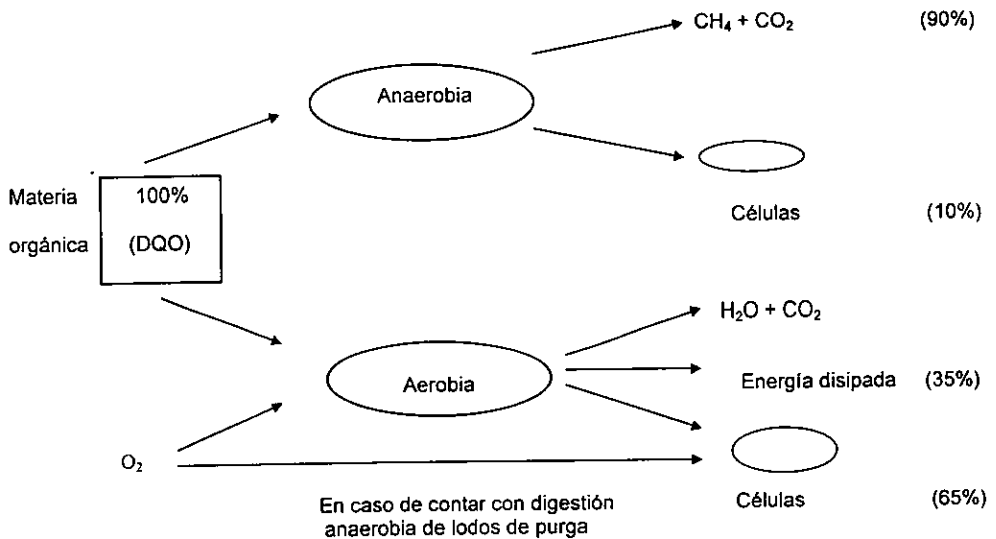


Figura 2.1 Flujo de energía en los procesos biológicos utilizados para tratar aguas residuales (Noyola, 1990).

De esta manera, en cada uno de ellos la energía contenida en la materia orgánica disuelta biodegradable (medida como demanda química de oxígeno; DQO), es utilizada por los microorganismos y transformada en diversos productos dependiendo del metabolismo aerobio o anaerobio de la célula (Figura 2.1). En general, una bacteria anaerobia solamente utilizará el 10% de la energía contenida en el sustrato para la formación de nuevas células (lodos biológicos) y el 90% restante, lo liberará en forma de biogás (metano y dióxido de carbono). Por su parte, la bacteria aerobia empleará, en presencia de oxígeno, entre un 60 y 65% de la energía del sustrato en la síntesis de nuevas células (lodos biológicos que habrá que tratar antes de disponerlos) y la fracción restante será disipada en forma de calor.

De lo anterior se desprende que los procesos anaerobios producen menor cantidad de lodos biológicos a disponer, los cuales están lo suficientemente estabilizados como para poder ser evacuados aplicando solo como tratamientos la adición de cal y su deshidratación; no requieren de un suministro de oxígeno, lo que representa un ahorro de energía eléctrica; asimismo, el metano generado, con un poder calorífico de  $8850 \text{ kcal/m}^3$  o  $35135 \text{ BTU/m}^3$ , puede ser utilizado en diferentes actividades industriales.

Sin embargo, la generación de olores, la lentitud en el arranque y la lenta adaptación a variaciones en la concentración de la alimentación son las principales desventajas de estos procesos.

## **2.1 Procesos biológicos anaerobios**

La capacidad de tratamiento de los procesos biológicos es una función de la cantidad de biomasa activa existente dentro de los reactores y el contacto que se establezca entre el agua residual y el lodo biológico. Es así que la evolución de los tratamientos requirió que se desarrollaran diferentes mecanismos capaces de permitir tanto una acumulación de biomasa como una buena distribución del agua residual dentro de los reactores. Lo anterior, junto con el esclarecimiento de la bioquímica y microbiología anaerobia y las estrategias de arranque y operación, han logrado que la tecnología anaerobia finalmente sea una opción confiable en el tratamiento de aguas residuales, principalmente con altas concentraciones de materia orgánica disuelta biodegradable.

Por otro lado, la evolución de los procesos anaerobios ha llevado a la propuesta de diferentes diseños, los que se pueden clasificar en tres generaciones de reactores.

### **Reactores de primera generación**

Es la generación de reactores en los cuales la biomasa se encuentra en el mejor de los casos en suspensión o totalmente sedimentada, donde el contacto del agua residual-lodo es mínimo. En la variante totalmente mezclada que es la más avanzada, la relación TRC/TRH (Tiempo de Retención Celular/Tiempo de Retención Hidráulica) es igual a 1, los tiempos de tratamiento deben ser cercanos a los 15 días. Ejemplos de estos procesos son las fosas sépticas, los tanques Imhoff, las lagunas anaerobias y los digestores de lodos, tanto convencionales como mezclados.

Una variante de estos sistemas es el contacto anaerobio, el cual mediante un sedimentador separa el efluente de los lodos biológicos, los cuales son recirculados al tanque de reacción anaerobio. Este sistema es similar al proceso de lodos activados y constituye un diseño de transición con los de la siguiente generación, ya que permite el control del tiempo de retención celular sobre el de retención hidráulica.

Los reactores que pertenecen a esta generación son: Fosa séptica, Tanque Imhoff, Laguna anaerobia, Digestor convencional, Digestor completamente mezclado y Contacto anaerobio (transición).

### **Reactores de segunda generación**

Se caracteriza porque los microorganismos son retenidos en el reactor, ya sea gracias a la presencia de un soporte al que se adhieren o bien por su alta capacidad de sedimentación. En estos sistemas, el TRC es significativamente mayor que el TRH. El sistema favorece el crecimiento de los microorganismos sobre el soporte, adhesión física que evita el lavado de la biomasa e incrementa los valores del TRC.

Otras ventajas obtenidas, son un cierto grado de resistencia a productos tóxicos, una adaptación rápida a cambios en la alimentación y un arranque rápido después de períodos prolongados sin alimentación. La primera versión de esta generación es el filtro anaerobio, que consiste en una columna empacada de flujo ascendente o descendente; posteriormente se desarrolló una variante más eficiente al introducir un soporte tubular, ordenando así el empaque. El reactor anaerobio de lecho de lodos y flujo ascendente conocido como UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), la biomasa es retenida en el reactor por sedimentación, ya que se aglomera en forma de granos o "pellets" de hasta 5 mm de diámetro. Este reactor será presentado con más detalle más adelante.

El Filtro anaerobio y el Reactor tubular de película fija también pertenecen a esta generación de reactores.

### **Reactores de tercera generación**

Contienen microorganismos en forma de biopelícula adherida al soporte que se expande o fluidifica mediante una corriente de recirculación para provocar un flujo ascendente y fluidificar el lecho de partículas de soporte. El material de soporte, que puede ser plástico, arena, carbón activado o cerámica, proporciona una gran área superficial sobre la que se adhiere la biopelícula y mantiene una buena sedimentación, asegurándose así la retención celular. Estos reactores operan a tiempos de retención inferiores a 6 horas y las cargas aplicadas pueden sobrepasar los 40 kg DQO/m<sup>3</sup> d; sin embargo, estos sistemas requieren energía para la recirculación y la fluidificación del lecho; además, su arranque y operación es delicado.

El estado actual de la biotecnología para el tratamiento de aguas residuales, señala a los reactores anaerobios de segunda generación como una alternativa atractiva de tratamiento. Esto se debe a que los de primera generación ocupan una gran cantidad de espacio y no todos tienen eficiencias aceptables, mientras que los de tercera generación aun no alcanzan una confiabilidad aceptable (Noyola, 1992).

### **2.2 Reactor anaerobio de lecho de lodos y flujo ascendente (UASB)**

El proceso anaerobio para aguas residuales más ampliamente aplicado y reconocido, es el reactor anaerobio de lecho de lodos con flujo ascendente (UASB, por sus siglas en inglés) que fue desarrollado en Holanda por Lettinga y colaboradores en 1980.

La gran ventaja consiste en que no requiere ningún tipo de soporte para retener la biomasa, lo que implica un ahorro económico importante. Por otro lado, las cargas orgánicas que pueden recibir estos reactores anaerobios fluctúan entre 10 y 20 kg DQO/m<sup>3</sup> d, con eficiencias de remoción de materia orgánica medida como DQO de 75 a 80% sin el consumo de energía eléctrica (aerador, soplador). Como subproductos se tiene por un lado, una baja producción de lodos biológicos (biomasa microbiana) los cuales están lo suficientemente estabilizados como para poder ser evacuados directamente después de un tratamiento con cal para reducir olores y posibles microorganismos patógenos, y de su deshidratación para reducir el volumen de lodo por otro lado, el biogás generado con un contenido de metano del 60 al 70% el cual puede emplearse en calderas, alumbrado o como combustible para maquinaria de combustión interna. El punto débil del proceso consiste en la lentitud a la que se forman los granos, el cual puede tomar de 2 a 6 meses en el intervalo mesófilo, y de 10 a 12 meses a temperatura ambiente, además de que no todas las aguas residuales favorecen la granulación. Sin embargo, cuando

se cuenta con lodo granular se logran arranques rápidos (1-2 meses).

Por otro lado, el lecho de lodos se ve modificado en textura y densidad al acumular y absorber grasas, provocando su flotación; adicionalmente la película de grasa adsorbida incrementa la resistencia a la transferencia de masa por lo que debe evitarse la presencia en el agua residual de concentraciones de grasas y aceites mayores a 250 mg/l.

El reactor UASB consiste básicamente de un tanque que contiene en la parte inferior una cama o lecho de lodos, donde se lleva a cabo la transformación de la materia orgánica a biogás (mezcla de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ ), y en la parte superior un sistema de separación sólido-líquido-gas, el cual evita la salida de sólidos suspendidos con el efluente, favorece la evacuación del gas y la decantación del lodo que eventualmente llega a la parte superior del mismo (Figura 2.2).

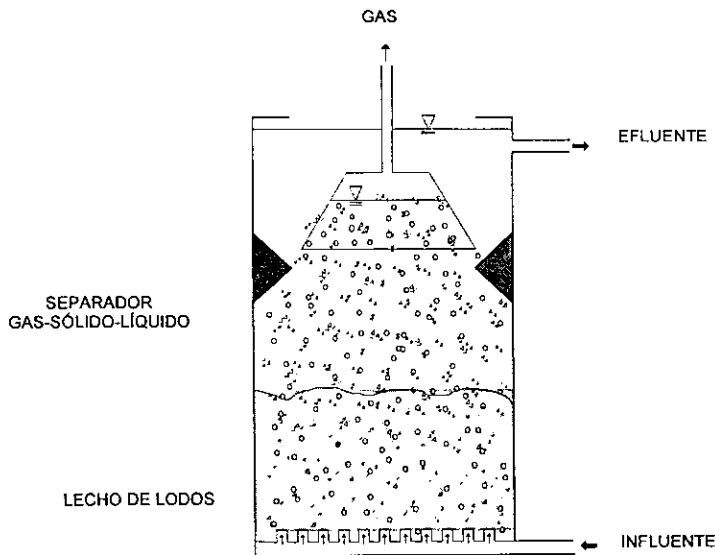


Figura 2.2 Reactor anaerobio de lecho de lodos y flujo ascendente (UASB).

El principio de funcionamiento de este reactor se basa en la buena sedimentabilidad de la biomasa producida dentro del reactor, la cual se aglomera en forma de granos o "pellets", con las siguientes características: una forma casi esférica con un diámetro entre 0.5 y 3 mm, un Índice Volumétrico de Lodos (IVL) de 10 a 20 ml/g, una velocidad de sedimentación del orden de 50 m/h, una composición bacteriana entre  $10^8$  y  $10^{12}$  NMP/g SSV, una concentración de 70 a

120 g SSV/l y una actividad metanógena entre 0.5 y 1.5 kg DQO-CH<sub>4</sub> /kg SSV d (Field, 1986).

La granulación es un fenómeno metabólico que depende de la disponibilidad de sustratos, de la composición del agua residual, de las condiciones de operación del reactor y de la velocidad ascendente del agua dentro del reactor.

Como se comentó, el reactor UASB es el proceso anaerobio más ampliamente utilizado para tratar aguas residuales. Este proceso ha sido alimentado con desechos líquidos de la industria papelera y de la industria química, pero particularmente de la industria de los alimentos, como la alcoholera, azucarera, cervecera, lechera, del procesado de papa y de conservas alimenticias.

Específicamente en México, diversos motivos han provocado que los procesos anaerobios sean finalmente aceptados en forma creciente. El primero y fundamental es la nueva legislación mexicana en materia de protección ambiental, asociada a una voluntad política de aplicar las leyes. El segundo motivo, muy ligado al anterior, resulta del hecho de que la infraestructura para el tratamiento de aguas residuales en México es sumamente limitada, por lo que prácticamente toda está por hacer. El tercer motivo de la aceptación de la tecnología anaerobia es la presencia de instituciones de investigación y de desarrollo tecnológico en México que trabajan sobre el tema. El cuarto motivo, elemento indispensable, es la existencia de firmas de ingeniería capaces de diseñar, construir y arrancar procesos anaerobios (Noyola y Monroy, 1994).

De acuerdo al inventario realizado en 1994 de plantas de tratamiento por vía anaerobia existentes en México, se observó que en el sector industrial hubo un rápido crecimiento en el número de reactores anaerobios, ya que de 2 en 1991 pasó a 21 a mediados de 1994. En relación con este mismo sector se tienen algunos datos de interés; el 52% de los reactores industriales son de tecnología nacional y la más aceptada es la de tipo lecho de lodos (UASB), ya que representa el 86% de los reactores en este campo de aplicación. La industria beneficiada con la tecnología anaerobia es fundamentalmente la alimentaria, con 86% de los reactores, y el resto en la industria papelera (Noyola y Monroy, 1994).

En relación a la aplicación de procesos anaerobios en el tratamiento de aguas residuales de tipo doméstico o municipal (que incluye 17 plantas de muy diferente capacidad) las tecnologías utilizadas son de tipo UASB (76% de las plantas), filtro anaerobio (12%) y anaerobia-anóxica-aerobia (12%) que incluye reactores UASB y filtro sumergido, donde se elimina tanto materia orgánica como nitrógeno (Noyola y Monroy, 1994).

### 3 BIOQUÍMICA Y MICROBIOLOGÍA ANAEROBIA

La degradación en ausencia de oxígeno de materia orgánica por un sistema microbiológico mixto a metano y bióxido de carbono se denomina digestión anaerobia.

El esquema más ampliamente aceptado de la digestión anaerobia de un sustrato no solubilizado, es aquel que está constituido por tres etapas: **Hidrólisis y Fermentación, Acetogénesis y Metanogénesis**, en las cuales están involucrados los siguientes grupos de bacterias (McInerney y Bryant, 1981):

- Hidrolíticas y fermentativas
- Acetógenas
- Metanógenas acetoclásticas e hidrogenófilas

Posteriormente, se propuso con más detalle que existe un flujo de sustratos que pasa por seis distintos procesos de conversión, los cuales están incluidos en las etapas de (Gujer y Zehnder, 1983):

#### a) Hidrólisis y fermentación

1. Hidrólisis de polímeros (proteínas, carbohidratos y lípidos).
2. Fermentación de aminoácidos y azúcares.

#### b) Acetogénesis (producción de ácido acético)

3. Oxidación anaerobia de ácidos grasos de cadena larga y alcoholes ( $\beta$ -oxidación).
4. Oxidación anaerobia de productos intermediarios como ácidos grasos volátiles, excepto el acetato.

#### c) Metanogénesis (generación de metano)

5. Conversión de acetato a metano.
6. Formación de metano a partir de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ .

El proceso de digestión anaerobia requiere de condiciones específicas, como un potencial de óxido reducción inferior a  $-330$  mV, la ausencia total de oxígeno y de aceptores finales de electrones como los sulfatos y los nitratos que favorecen otras vías. Por su parte, los microorganismos encargados de degradar la materia orgánica en condiciones anaerobias, para su óptima actividad requieren de la ausencia de inhibidores, la presencia de nutrientes



(carbono, nitrógeno, fósforo, azufre y nutrientes traza), un pH entre 6.7-7.8 unidades y una temperatura de 20 a 40 °C (Speece, 1983; Stronach *et al.*, 1986).

Una descripción de la bioquímica y de la microbiología de cada etapa será presentada a continuación.

### 3.1 Hidrólisis y fermentación

El desarrollo de la digestión anaerobia, se inicia cuando las bacterias son capaces de hidrolizar los polímeros (carbohidratos, proteínas y lípidos), por medio de enzimas extracelulares, a monómeros como azúcares, aminoácidos, alcoholes y ácidos grasos (Figura 3.1).

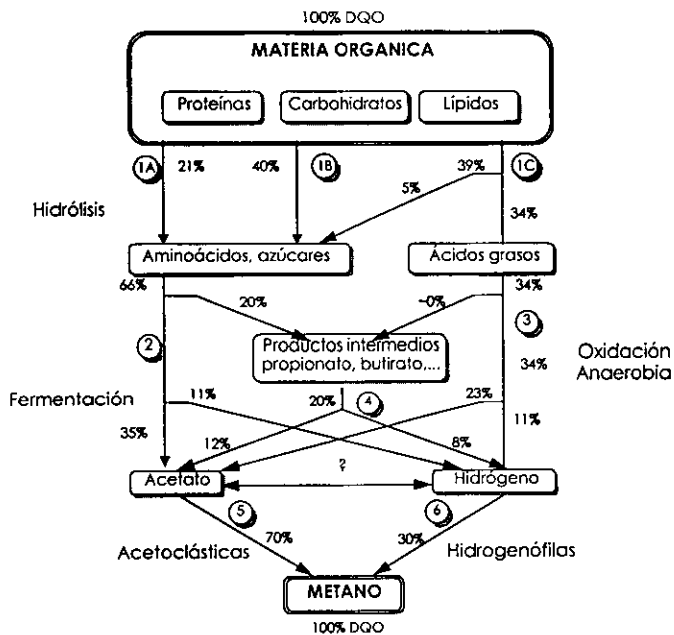
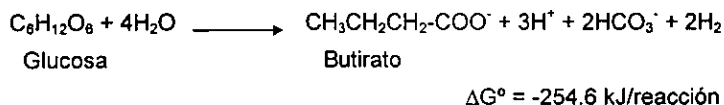
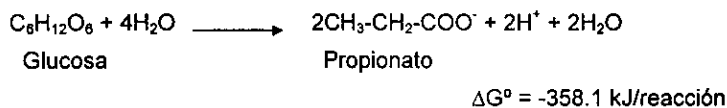
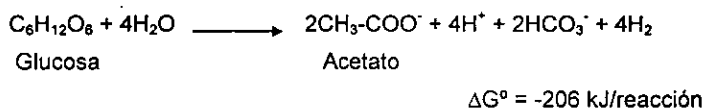


Figura 3.1 Flujo de substratos durante la digestión anaerobia de la materia orgánica biodegradable no solubilizada (Gujer y Zehnder, 1983).

Posteriormente, los azúcares y los aminoácidos son utilizados por los organismos fermentadores para producir ácido acético, propiónico, n-butírico, iso-butírico, n-valérico e iso-valérico, dióxido de carbono e hidrógeno (Figura 3.1).

Las bacterias que catalizan las reacciones hidrolíticas son anaerobias facultativas y en general están representadas por especies como: *Acetovibrio cellulolyticum*, *Clostridium thermocellum*, *Clostridium populetti*, *Clostridium cellulolyticum* (Stronach et al., 1986), las cuales además pueden degradar polímeros de celulosa.

Las bacterias fermentadoras, que pueden ser anaerobias facultativas o estrictas, tienen un tiempo de duplicación de 30 min y al fermentar la glucosa producen CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y una mezcla de ácidos como acético, propiónico y butírico, como a continuación se ejemplifica:

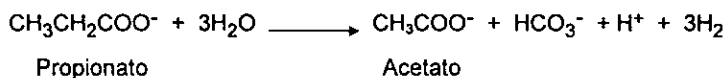


Es importante mencionar que, debido a la rapidez con que son realizadas las reacciones fermentativas, una sobrecarga de un sustrato solubilizado al reactor anaerobio producirá un exceso de AGV's, que abatirá el pH del sistema y detendrá la remoción de materia orgánica.

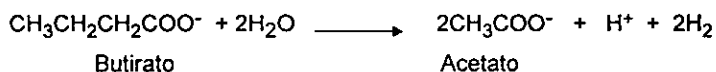
### 3.2 Acetogénesis

Durante la acetogénesis, los ácidos grasos de cadena larga (mayores de 4 carbonos) son convertidos, mediante una reacción de β-oxidación a ácido acético, donde además se libera hidrógeno molecular (Figura 3.1).

Sin embargo, las reacciones de mayor importancia para generar ácido acético son las que catalizan las bacterias anaerobias estrictas, llamadas acetógenas productoras obligadas de hidrógeno (OHPA por sus siglas en inglés), que degradan al ácido propiónico y al butírico según las siguientes reacciones:



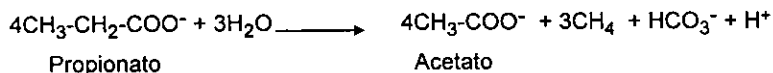
$$\Delta G^\circ = 76.1 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = 48.1 \text{ kJ/mol}$$

Estas reacciones, que requieren de un potencial de oxidación-reducción de  $-0.32 \text{ V}$  a  $\text{pH} = 7$ , en condiciones normales no son termodinámicamente favorables para las bacterias y no se llevan a cabo si existe una acumulación de  $\text{H}_2$  en el medio, el cual proviene de la oxidación del piridín dinucleótido (NADPH). Lo anterior se resuelve mediante la interrelación existente entre las bacterias OHPA y las hidrogenófilas, ya sea una metanógena o una sulfatorreductora. Estas últimas se encargan de consumir el  $\text{H}_2$  producido por las OHPA, manteniendo la presión parcial de dicho gas a los niveles requeridos y, así propiciar las condiciones termodinámicas necesarias para la conversión de los ácidos grasos volátiles a ácido acético e hidrógeno.

Esta relación de sintrofia, con base en el hidrógeno, se conoce como transferencia interespecie de hidrógeno y se muestra en la siguiente reacción, donde interactúa una bacteria OHPA con una metanógena, (reacción global):



$$\Delta G^\circ = -102.4 \text{ kJ/reacción}$$

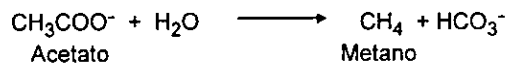
Las especies de bacterias OHPA que han sido posible identificar son las siguientes: *Syntrophomonas wolfei*, *Syntrophobacter wolinii*, *Syntrophomonas sapovorans*, *Syntrophospora bryantii*, *Syntrophus buswellii* (Stronach et al., 1986).

La velocidad de crecimiento ( $\mu$ ) de estas bacterias esta alrededor de  $0.015 \text{ h}^{-1}$  cuando se utiliza ácido butírico como sustrato y  $0.013 \text{ h}^{-1}$  con ácido propiónico.

Debido a que el principal objetivo de este trabajo es propiciar la remoción de los AGV's (acético, propiónico, butírico y valérico), los cuales se acumulan en los reactores anaerobios que son alimentados con vinazas a elevadas cargas orgánicas, una revisión sobre el catabolismo de estos compuestos será presentada en el capítulo 4.

### 3.3 Metanogénesis

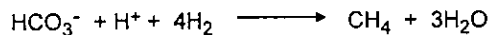
El 73% del metano obtenido en un proceso anaerobio es generado a partir de la degradación de ácido acético (Gujer y Zehnder, 1983), reacción que es catalizada por las bacterias metanógenas acetoclásticas (Figura 3.1), según la siguiente reacción:



$$\Delta G^\circ = -31.0 \text{ kJ/mol}$$

Las bacterias acetoclásticas frecuentemente encontradas en el lodo de reactores anaerobios pertenecen a especies como: *Methanosarcina termofila*, *Methanosarcina mazei*, *Methanotrix soehngenii*, *Methanotrix concilii* (Stronach et al., 1986), las cuales tienen una velocidad de crecimiento ( $\mu$ ) alrededor de  $0.014 \text{ h}^{-1}$ .

Por otro lado, las bacterias denominadas metanógenas hidrogenófilas utilizan el hidrógeno y el dióxido de carbono para producir metano (Figura 3.1).



$$\Delta G^\circ = -135 \text{ kJ/reacción}$$

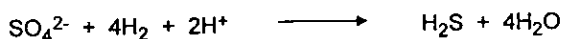
Esta reacción tiene la doble función de generar metano y reducir los niveles de  $\text{H}_2$ , lo que además regula el potencial redox del proceso de digestión anaerobia y permite que las bacterias OHPA regeneren su  $\text{NADH}^+$ , con lo que es posible que continúe la síntesis de ácido acético.

Las especies más representativas de las bacterias hidrogenófilas son: *Methanobrevibacter arborphilicus*, *Methanospirillum hungate* y *Methanobacterium formicicum* que en general tienen una velocidad de crecimiento de  $0.06 \text{ h}^{-1}$  (Stronach *et al.*, 1986).

Las bacterias productoras de metano tienen una posición filogenética especial (Archeobacterias), ya que su pared celular no contiene mureína y su membrana citoplásmica está constituida fundamentalmente por isoprenoides, en lugar de ésteres de glicina y ácidos grasos como en el resto de las bacterias (Thauer *et al.*, 1977), y además contienen coenzimas específicas como los factores  $F_{420}$ ,  $F_{432}$  y  $F_{430}$  que sólo han sido encontrados en este tipo de bacterias (Zehnder, 1988).

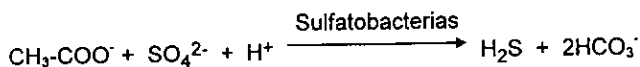
Por ejemplo, la coenzima CoM, que fue descrita por Taylor y Wolfe (1974) como el ácido mercaptoetano sulfónico, es una coenzima excepcional por su alto contenido de azufre y es requerida por la metilcoenzima M reductasa, una enzima universal en las metanógenas que activa los pasos finales de la reducción de  $\text{CO}_2$  a metano (Zehnder, 1988). Una descripción más detallada de la generación de metano en relación con las enzimas involucradas en ella, será presentada en el capítulo 5.

Otro grupo de bacterias presentes en los reactores anaerobios, especialmente cuando existe la presencia de sulfatos en el agua residuales, son las bacterias sulfatorreductoras (BSR), que son microorganismos capaces de reducir los sulfatos a sulfuros de hidrógeno de acuerdo a la siguiente reacción:

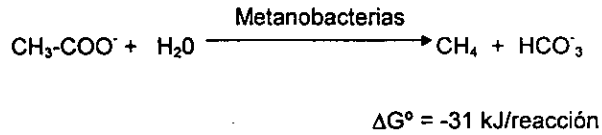


$$\Delta G^\circ = -151.9 \text{ kJ/reacción}$$

Estas bacterias en condiciones anaerobias utilizan los iones sulfatos como aceptores finales de electrones y a la materia orgánica como donador. Su presencia es importante, ya que pueden competir por los substratos tanto con las bacterias metanogénas hidrogenófilas como con las acetoclásticas. Aunque en general, las bacterias sulfatorreductoras sólo utilizan el ácido pirúvico y ácido láctico como donadores de electrones, algunas pueden competir con las metanógenas por el ácido acético según las siguientes reacciones:



$$\Delta G^\circ = -113 \text{ kJ/reacción}$$



De ambas reacciones, la que termodinámicamente más se favorece es la sulfatorreducción, pero en un reactor anaerobio esta reacción no se lleva a cabo significativamente, a menos que la concentración de sulfatos sea elevada.

Sin embargo, una relación sintrófica de transferencia interespecie de hidrógeno puede ser establecida entre una bacteria OHPA y una sulfatorreductora, que consumiría el hidrógeno liberado por la primera.

Las especies más representativas de las bacterias sulfatorreductoras son: *Desulfovibrio vulgaris*, *Desulfovibrio desulfuricans*, *Desulfotomaculum spp*, *Desulfobacter spp* y *Desulfobulbos spp* (Zehnder, 1988).

## 4 CATABOLISMO DE LOS ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES (ACETOGÉNESIS)

La degradación anaerobia de materia orgánica en la fase de fermentación involucra la producción de ácidos grasos volátiles (Figura 3.1), los cuales son convertidos por las bacterias acetógenas productoras obligadas de hidrógeno (OHPA) a ácido acético e hidrógeno, substratos necesarios para la producción de metano.

La principal ruta bioquímica para producir ácido acético que ha sido identificada es la deshidrogenación acetógena (oxidación anaerobia de AGV's), la cual será brevemente discutida a continuación.

### 4.1 Deshidrogenación acetógena

Las deshidrogenaciones acetógenas u oxidaciones anaerobias de ácidos grasos volátiles, son aquellas reacciones en las cuales la oxidación del sustrato está acoplada a la reducción de protones, con lo que se libera hidrógeno molecular y ácido acético como productos finales. Las bacterias OHPA catalizan estas reacciones y sólo pueden utilizar protones ( $H^+$ ) como aceptores de electrones (Zehnder, 1988).

Se ha reportado que la remoción del propiónico es la principal limitante en la digestión anaerobia de materia orgánica, ya que la comunidad microbiana propionótrofa tiene la necesidad de establecer con los grupos hidrogenótrofos, ya sea metanógenos o sulfatorreductores, una estrecha relación de simbiosis a fin de mantener el hidrógeno a un nivel mínimo (Harper y Pohland, 1986). La acumulación de hidrógeno por arriba de las  $10^{-3}$  atmósferas impide la reoxidación de los dinucleótidos reducidos (NADH,  $H^+$ ), los cuales son regenerados mediante la reducción de compuestos intermediarios de tal forma que el piruvato, en vez de formar una molécula de acetyl-CoA se convierte en AGV's como el propiónico y el butírico (Guyot y Monroy, 1993). Por otra parte, en la etapa de acetogénesis, la degradación de los AGV's depende de una remoción eficiente del hidrógeno por los grupos hidrogenótrofos metanógenos o sulfatorreductores. Específicamente, la degradación del propiónico procede por la ruta metabólica de la metilmanoil-CoA (Houwen *et al.*, 1987; Koch *et al.*, 1983; Robbins, 1988) en la que el paso energéticamente más difícil es la oxidación de succinato a fumarato acoplada a la reducción del bicarbonato a formiato ( $\Delta G^\circ = 84.7$  kJ/mol) o a la reducción de un

protón a hidrógeno ( $\Delta G^\circ = 86.2 \text{ kJ/mol}$ ) (Figura 4.1). Aunque la formación de fumarato no se ha determinado claramente, este podría llevarse a cabo durante la oxidación del piruvato por la acción de la piruvato-formato liasa (Dong *et al.*, 1994). Se ha emitido la hipótesis de que el formato podría ser también un vector de electrones entre las bacterias OHPA y las metanógenas hidrogenófilas, lo que daría lugar a un fenómeno igual a la transferencia de hidrógeno enterespecie entre las OHPA y las metanógenas utilizadoras de formato, llamado transferencia de formato entre especies (Dong *et al.*, 1994; Guyot y Monroy, 1993). De esta ruta metabólica metilmalonil-CoA, Robbins (1988) reportó que las reacciones involucradas son reversibles y que además participa una molécula simétrica, el succinato, que permite que otras rutas alternas puedan actuar al mismo tiempo (Houwen *et al.*, 1987; Koch *et al.*, 1983; Robbins, 1988; Tholozan *et al.*, 1988).

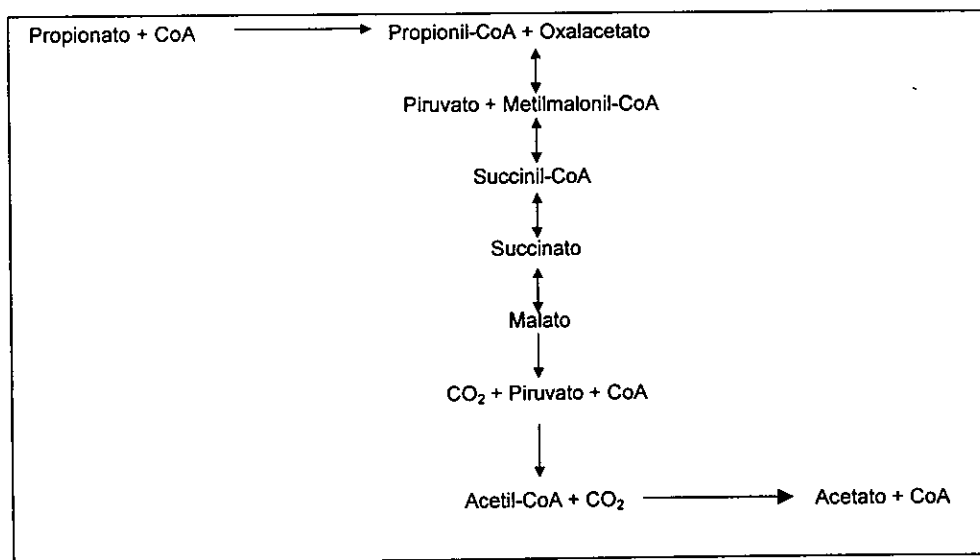


Figura 4.1 Ruta bioquímica de la metilmalonil-CoA, propuesta para la degradación del ácido propiónico (Robbins, 1988).

Por otro lado, la oxidación del butírico catalizada por las bacterias *Syntrophomonas wolfei* se realiza mediante una  $\beta$ -oxidación, según las reacciones presentadas en la Figura 4.2. En el extracto celular de *S. Wolfei* se detectaron actividades de 7 enzimas: CoA transferasa; acil-CoA dehidrogenasa; enoil-CoA hidratasa; L-(+)-3-hidroxitubiril-CoA dehidrogenasa; 3-cetoacil-CoA



tiolasa; fosfotransacetilasa; acetato cinasa. La activación del ácido graso se inicia con una transferencia del grupo CoA del acetil-CoA al ácido butírico, una reacción catalizada por la enzima CoA-transferasa (Wofford *et al.*, 1986).

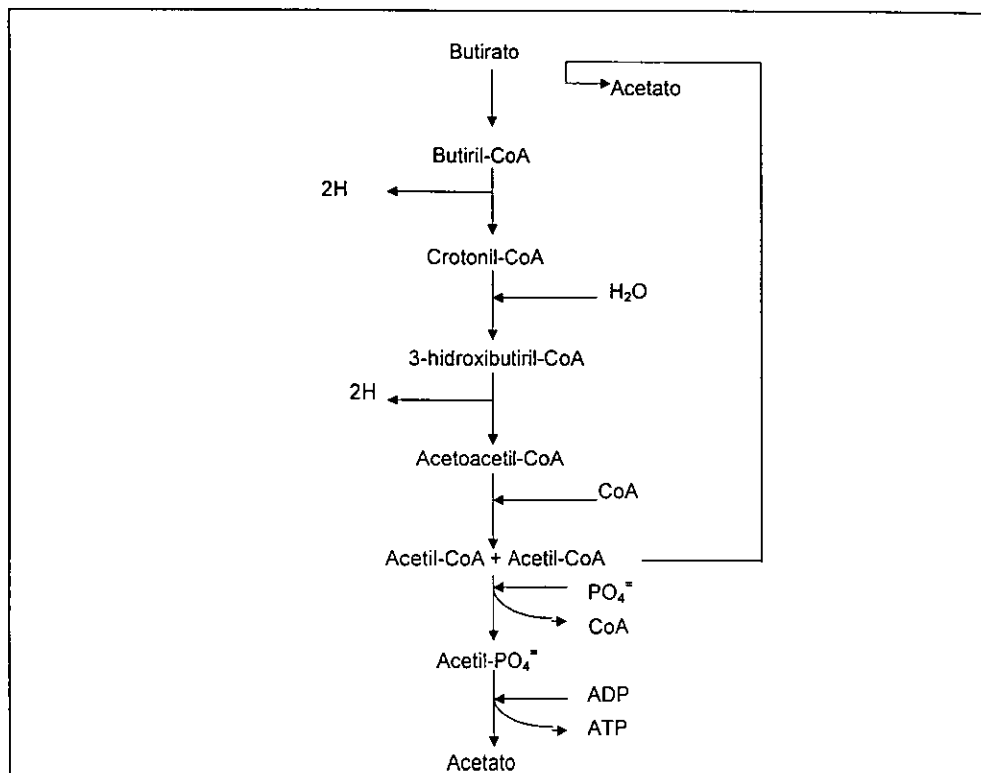


Figura 4.2 Ruta metabólica propuesta para la degradación del ácido butírico por *Syntrophomonas wolfei* (Wofford *et al.*, 1986).

Ensayos enzimáticos en extractos celulares de una bacteria anaerobia oxidadora de ácido valérico, mostraron que en la degradación del ácido se forman tres moléculas de acetato y una de hidrógeno; una de las moléculas de acetato es empleada para la formación de ATP por acción de una acetato cinasa mientras que los otros dos residuos de acetil-CoA son empleados para la activación del isovalerato y del 3-hidroxi-butirato por la acción de la aciltransferasa (Stieb y Schink, 1986).

Por otro lado, el catabolismo del ácido propiónico y del butírico requieren de un gran suministro

de energía, ya que ambas reacciones son las más endergónicas a diferencia de la metanogénesis hidrogenotrófica y de la sulfatorreducción, que son las más exergónicas (Tabla 4.1).

Tabla 4.1 Cambios de energía libre de las reacciones catalizadas por las bacterias anaerobias (Harper y Pohland, 1986).

Reacciones	$\Delta G^\circ$ kJ
Propiónico $\longrightarrow$ Acético $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{H}_2 + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	+ 76.1
Butírico $\longrightarrow$ Acético $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+ 48.1
Valérico $\longrightarrow$ Acético $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2 + \text{H}^+$	+ 20.2
Etol $\longrightarrow$ Acético $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+ 9.6
Acético $\longrightarrow$ Metano $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{CH}_4$	-31.0
$\text{HCO}_3^- \longrightarrow$ Acético $2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-104.6
$\text{HCO}_3^- \longrightarrow$ Metano $\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	- 135.6
Sulfato $\longrightarrow$ Sulfuro $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	- 151.9
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$	- 59.9

La reacción global del isovalérico a metano puede ser exergónica si el hidrógeno formado es removido del medio por una bacteria hidrogenófila. Más aún puede ser favorecida si la reacción es acoplada con la remoción del ácido acético. Esta transferencia interespecie de acético representa una relación de tipo sintrófica entre las bacterias anaerobias, y al parecer es de mayor importancia, en este caso particular, que la remoción del hidrógeno (Stieb y Schink, 1986).

Se ha demostrado que el hidrógeno debe ser eliminado del medio instantáneamente para

favorecer la degradación de AGV's y evitar su acumulación. Por ejemplo, la conversión de ácido propiónico a acético (Figura 4.3; línea 1) comienza a ser favorable sólo cuando la presión parcial de hidrógeno es inferior a  $10^{-4}$  atm y la del butírico (Figura 4.3; línea 2) inferior a  $10^{-3}$  atm.

Por otro lado, la Figura 4.3 muestra que la producción de metano a partir de  $H_2$  y  $CO_2$  (línea 6) es más favorable a mayores presiones parciales que a partir de ácido acético (línea 8); y que a una presión parcial de hidrógeno cercana a  $10^{-4}$  atm ambas se igualan, lo cual es importante para la especie *Methanosarcina* que puede utilizar ambos substratos.

En esta figura, también se puede observar que la sulfatorreducción (Línea 7) es favorecida sobre la metanogénesis a partir de  $H_2$  y  $CO_2$  (línea 6); ambas reacciones realizadas por bacterias hidrogenófilas, y la sulfatorreducción (línea 9) es superior a la metanogénesis (línea 8); ambas catalizadas por bacterias acetoclásticas (Harper y Pohland, 1986).

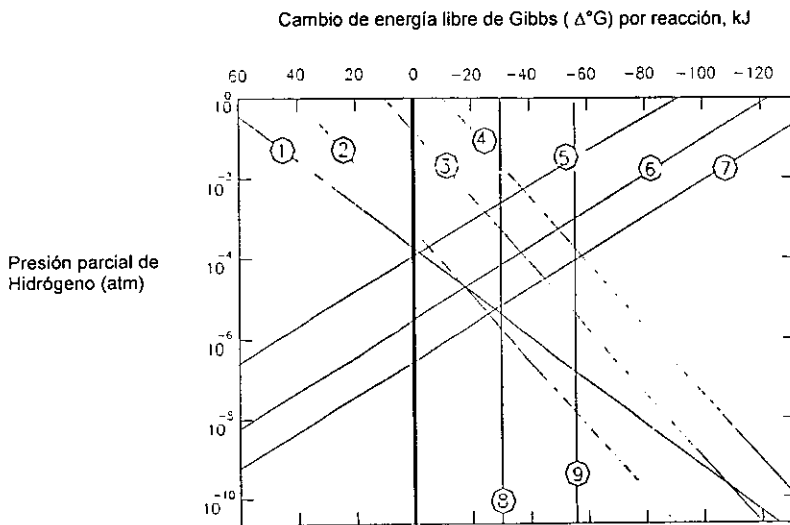


Figura 4.3 Representación gráfica del efecto de la presión parcial de hidrógeno en la termodinámica de las reacciones de la digestión anaerobia (Harper y Pohland, 1986). 1- Oxidación de propiónico a acético, 2-Oxidación de butírico a acético, 3-Oxidación de etanol a acético, 4- ácido láctico a acético, 5-acetogénesis a partir de  $H_2$  y  $CO_2$ , 6-Metanogénesis a partir de  $H_2$  y  $CO_2$ , 7- Sulfatorreducción, de sulfato a sulfuro, 8-Metanogénesis a partir de acético, 9-Sulfatorreducción a partir de acético.

En otro sentido, se ha reportado que en digestores de lodos residuales (Harper y Pohland, 1986), en reactores alimentados con una mezcla de ácidos (Gorris *et al.*, 1989), en cultivos enriquecidos (Tholozan *et al.*, 1988) y en cultivos definidos (Boone y Xu, 1987), la presencia de ácido acético inhibió la degradación del ácido propiónico.

Una inhibición moderada fue detectada a concentraciones de ácido acético entre 900 y 1800 mg/l y de ácido propiónico de 740 a 1850 mg/l (Boone y Xu, 1987; Harper y Pohland, 1986; Mawson *et al.*, 1991; Tholozan *et al.*, 1988). En otro estudio con un reactor de tipo lecho fluidificado, Gorris *et al.* (1989) observaron una reducción del 40 al 80% en la degradación de propiónico con niveles entre 200 y 500 mg/l de acético.

La degradación del ácido butírico fue inhibida completamente cuando la concentración de acético fue superior a los 500 mg/l. La oxidación del butírico (calculada con base a las mediciones de los AGV's en el líquido y de la presión parcial de los constituyentes del gas) fue termodinámicamente menos favorable después de la adición de acético y la energía libre de la reacción cambio de  $-12$  a  $-2.1$  kJ/mol de butírico (Labid *et al.*, 1992). Cabe mencionar, que si la remoción de acético no es instantánea las bacterias acetógenas modifican su metabolismo hacia la formación de ácidos grasos de cadena larga.

## 5 LOS METALES EN EL PROCESO DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA

### 5.1 Efectos de los metales en los microorganismos

La adición permanente de uno o varios elementos o compuestos provoca diferentes efectos en la actividad de los microorganismos. Inicialmente, pequeñas cantidades estimulan la actividad microbiana hasta un punto que corresponde a la concentración óptima del elemento o compuesto (Figura 5.1). Sin embargo, si la adición continúa la actividad puede ser abatida hasta un punto, denominado umbral de inhibición, donde ésta es igual a la alcanzada antes de iniciar la suplementación. A partir de este punto, una nueva adición provoca un decaimiento continuo de la actividad (Lester, 1987).

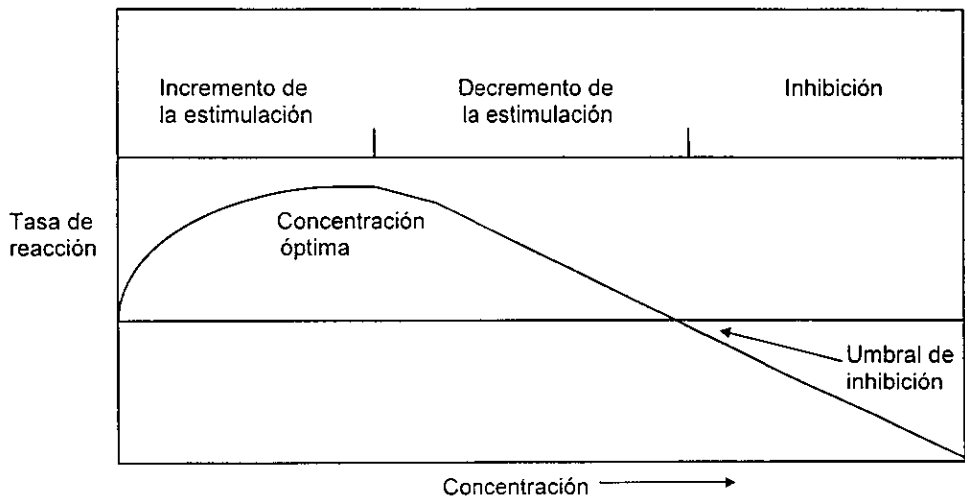


Figura 5.1 Relación del efecto de las sales y metales en la actividad bacteriana (Lester, 1987).

En este sentido, McCarty en 1964 reportó diferentes efectos sobre la actividad metanógena a distintas concentraciones de sodio, potasio, calcio y magnesio (Tabla 5.1). Por ejemplo, encontró que una inhibición por potasio se inicia a partir de 2.5 g/l. Cabe mencionar que las

vinazas de melazas de caña, utilizadas en este trabajo, tienen una concentración 7.6 g/l de ese elemento (Tabla 7.1).

Tabla 5.1 Efectos de algunos de metales alcalinos y alcalinotérreos en la actividad metanógena (McCarty, 1964).

Catión	Estimulación (mg/l)	Ligeramente inhibitoria (mg/l)	Fuertemente Inhibitoria (mg/l)
Na <sup>+</sup>	100-200	3500-5500	8000
K <sup>+</sup>	200-400	2500-4500	12000
Ca <sup>2+</sup>	100-200	2500-4500	8000
Mg <sup>2+</sup>	75-150	1000-1500	3000

Por su parte, Kugelman y Chin 1971 clasificaron el efecto de las sales, elementos y compuestos sobre la actividad microbiana como sigue: 1) inhibición, 2) estimulación, 3) antagonismo, 4) sinergismo y 5) aclimatación.

### 1) Inhibición

La inhibición es el resultado causado por una sustancia (inhibidor) al impedir o detener la realización de alguna reacción de la actividad metabólica (crecimiento, reproducción, síntesis etc.). Los inhibidores enzimáticos son sustancias que interfieren con la actividad de enzimas. El fenómeno de inhibición enzimática se subdivide en:

- a) Competitiva, que se presenta cuando el inhibidor y el substrato compiten por el mismo sitio activo de la enzima
- b) No competitiva, el inhibidor se une a la enzima en un sitio diferente del que se une el substrato
- c) Acompetitiva, el inhibidor se une al complejo enzima-substrato, una vez que este se ha formado (Lehninger, 1987).

La toxicidad es la acción nociva que un compuesto o elemento ejerce permanentemente en los procesos metabólicos (reproducción síntesis, mantenimiento, etc.) de un organismo (Lester, 1987).

## 2) Estimulación

Los iones metálicos juegan un importante papel nutricional en el metabolismo de todos los microorganismos, debido a que son requeridos como activadores de una gran cantidad de enzimas. La estimulación máxima por un elemento metálico es obtenida a concentraciones que son aproximadamente un 25% de las que son inhibitorias (Kugelman y Chin, 1971).

En este sentido, Hoban y van den Berg (1979) encontraron que la adición de 0.2 - 2.0 mmol de hierro, a un cultivo metanógeno, incrementó la conversión de ácido acético a metano. Mientras que, Speece *et al.* (1986) determinaron que la velocidad específica de utilización de acetato por una población metanógena se incrementó en un 60% por la presencia de 10 mg/l de  $Fe^{3+}$ , 2 mg/l de  $Co^{2+}$  y 2 mg/l de  $Ni^{2+}$  en el medio.

Sin embargo, no existe una relación para estimar con precisión la concentración óptima de micronutrientes metálicos requeridos por los microorganismos anaerobios. De esta manera, Weiland y Rozzi (1991) propusieron, de manera muy general, las cantidades de algunos micronutrientes en función de la concentración de materia orgánica medida como DQO del agua residual (Tabla 5.2).

Tabla 5.2 Metales requeridos por la biomasa anaerobia en función de la concentración de DQO en el agua (Weiland y Rozzi, 1991).

ELEMENTOS	CONCENTRACIÓN DEL METAL (mg/l)	
	10 g DQO/l	50 g DQO/l
Hierro	0.5 - 20	3 - 100
Níquel	0.05 - 3	0.3 - 15
Cobalto	0.05 - 2	0.3 - 10
Molibdeno	0.01 - 0.05	0.05 - 0.2

## 3) Antagonismo

El antagonismo se define como una reducción de la inhibición provocada por un catión, mediante una pequeña adición de otro catión denominado antagonista (Kugelman y Chin, 1971).

El antagonismo de una mezcla de cationes es superior al que es provocado por un solo antagonista. Por ejemplo, la adición de una mezcla de sodio y potasio tiene mayor efecto sobre la inhibición causada por magnesio, que cualquiera de ellos adicionados por separado.

El antagonismo secundario se define como el efecto de un catión sobre la inhibición de un catión inhibidor, sólo cuando un antagonista primario esté presente. Por ejemplo, la mezcla potasio-calcio tiene un mayor efecto antagónico sobre la acción inhibitoria del sodio que el provocado por la presencia de potasio. La Tabla 5.3 resume algunas relaciones de antagonismo entre diferentes cationes, donde se puede observar, entre otros ejemplos, que en presencia de 0.15 M (5.85 g/l) de potasio inhibidor, se requiere entre 0.002 M (0.048 g/l) y 0.075 M (1.8 g/l) de magnesio para incrementar la actividad metanógena en un 42% adicional. Es importante mencionar que en este trabajo se propuso que mediante una reacción de antagonismo, entre el potasio y el magnesio, se incremente la eficiencia de remoción de materia orgánica medida como DQO del proceso de tratamiento de vinaza.

Tabla 5.3 Relaciones de antagonismo entre diferentes cationes (Kugelman y Chin, 1971).

Catión inhibidor	Concentración del inhibidor (M)	Tasa de reacción sin antagonista (%)	Catión antagonista	Concentración del antagonista (M)	Tasa de reacción con antagonista (%)
Na <sup>+</sup>	0.3	54	K <sup>+</sup>	0.002 - 0.06	72
Na <sup>+</sup>	0.4	30	K <sup>+</sup>	0.005 - 0.03	56
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.15	80	Na <sup>+</sup>	0.002 - 0.05	100
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.25	55	Na <sup>+</sup>	0.005 - 0.025	67
K <sup>+</sup>	0.15	40	Na <sup>+</sup>	0.005 - 0.1	84
K <sup>+</sup>	0.15	41	Ca <sup>2+</sup>	0.002 - 0.05	78
K <sup>+</sup>	0.15	43	Mg <sup>2+</sup>	0.002 - 0.075	85
Ca <sup>2+</sup>	0.1	58	Na <sup>+</sup>	0.005 - 0.025	94
Ca <sup>2+</sup>	0.1	55	K <sup>+</sup>	0.02 - 0.06	73

#### 4) Sinergismo

Cuando la presencia de un segundo catión incrementa el efecto de estimulación o inhibición, que causa un primer ion, se tiene un efecto de sinergismo, el cual, como el antagonismo, depende de la concentración de los cationes involucrados, como se muestra en la Tabla 5.4.



Tabla 5.4 Relaciones de sinergismo inhibitor entre diferentes cationes (Kugelman y Chin, 1971).

Catión inhibitor	Concentración del inhibitor (M)	Catión sinergista	Concentración del sinergista a partir de la cual comienza el sinergismo (M)
Na <sup>+</sup>	0.4	Ca <sup>2+</sup>	0.05
Na <sup>+</sup>	0.4	Mg <sup>2+</sup>	0.05
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.15	Mg <sup>2+</sup>	0.01
Ca <sup>2+</sup>	0.1	Mg <sup>2+</sup>	0.002
Mg <sup>2+</sup>	0.075	Ca <sup>2+</sup>	0.005

La Figura 5.2 muestra el patrón típico del antagonismo y sinergismo en un sistema de dos elementos metálicos o sustancias. En este sistema, la concentración de A es inhibitoria y se mantiene constante. Si B es un elemento antagonista, al incrementar su presencia la velocidad de reacción se eleva a un punto máximo y para luego declinar a un punto conocido como umbral de inhibición; donde la tasa de reacción es igual a la obtenida cuando la concentración de B en el medio es igual a cero. A partir de aquí la acción antagonista de B termina y se inicia un sinergismo. Por otro lado, el elemento C tiene desde un inicio una acción sinérgica sobre el catión A, al reducir la tasa de reacción (Lester, 1987).

### 5) Aclimatación

La magnitud de un efecto tóxico generado por una sustancia o elemento, puede ser reducida si se presenta una aclimatación de los microorganismos al medio. El fenómeno de aclimatación representa un reajuste bioquímico de la población microbiana a los efectos adversos del inhibitor (Kugelman y Chin, 1971).

Comparaciones entre el grado de toxicidad de los metales pesados y sus compuestos son difíciles de establecer, ya que los límites inhibitorios para diferentes compuestos del mismo metal frecuentemente difieren. La tolerancia de una población en un reactor a diferentes concentraciones de un metal pesado es afectada por factores tales como la cantidad de precipitantes o agentes quelantes (Lester, 1987). En este sentido, Hayes y Theis (1976, en Lester, 1987) establecen que las concentraciones de sulfuros y carbonatos varían de un sistema a otro alterando las cantidades de metal presente que pueden ser precipitados, y por ende su inhibición. Además, parámetros de operación tales como la composición y

concentración de la alimentación, la temperatura, el tiempo de retención hidráulica y celular en el sistema pueden afectar la resistencia de los microorganismos.

Los metales en estado soluble generalmente ejercen un mayor grado de inhibición que las formas insolubles, debido a que son fácilmente asimilados por los microorganismos del reactor. Así, los efectos de inhibición por metales en la práctica son independientes de la concentración total del metal, pero dependen de la cantidad y forma de especiación del metal libre en el medio (Lester, 1987).

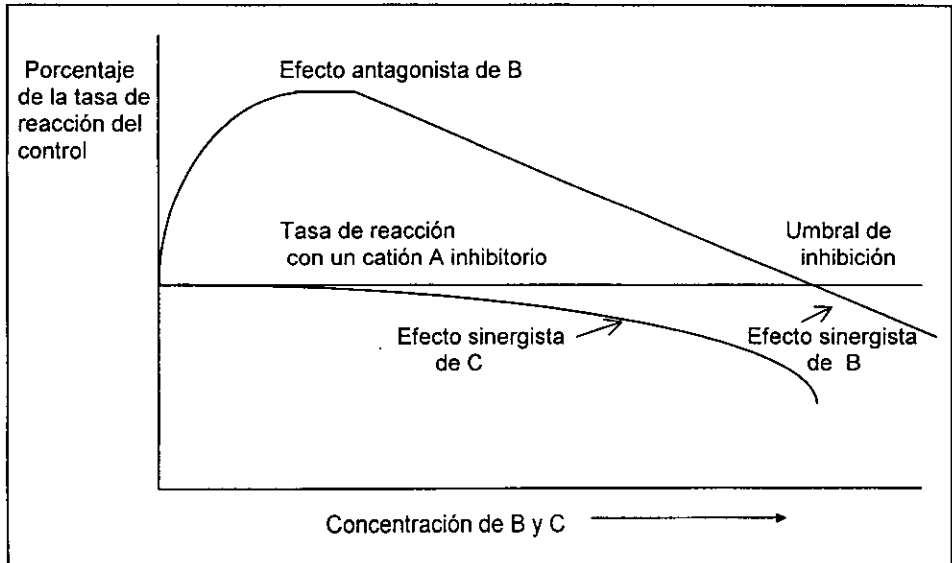


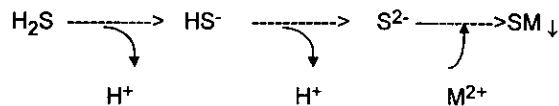
Figura 5.2 Relación de antagonismo y sinergismo en un sistema de dos componentes metálicos (Lester, 1987).

## 5.2 Disponibilidad de iones metálicos en un proceso de tratamiento anaerobio

La disponibilidad nutricional de los iones metálicos está determinada por su concentración, su precipitación y quelación o complejación con especies inorgánicas y orgánicas (quelantes), en las cuales se incluyen aquellas que son sintetizadas por los microorganismos.

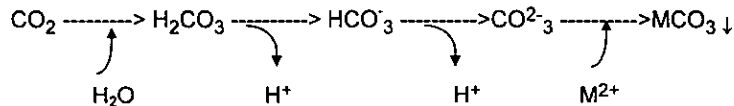
Los principales aniones capaces de precipitar metales en un reactor anaerobio son los sulfuros, carbonatos y menor importancia los fosfatos. Este fenómeno es altamente dependiente del pH.

- a) Los sulfuros de hidrógeno en un reactor anaerobio provienen de la reducción de los sulfitos, sulfatos y de la degradación de compuestos orgánicos que contienen azufre. El ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) una vez solubilizado se disocia en  $HS^-$  y  $S^{2-}$  y al reaccionar con un metal forman un precipitado según la siguiente reacción:

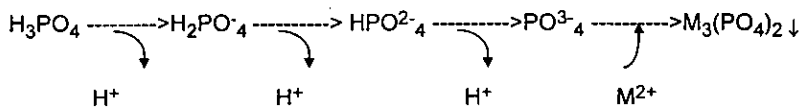


- b) Los carbonatos, además de ser el sistema buffer de un proceso anaerobio, son otro sistema de precipitación metálica. Estos compuestos provienen de la solubilización del  $CO_2$ , el cual a su vez proviene de la degradación de materia orgánica.

La formación de carbonatos, su disociación y la formación de un precipitado metálico de carbono se ilustra en la siguiente reacción:



- c) Finalmente la disociación y formación de un precipitado metálico de fosfatos se presenta como sigue (Lester, 1987):



En la Tabla 5.5 se muestra la distribución de estos sistemas en un reactor anaerobio que es mantenido a un pH cercano al neutro (Callander y Barford, 1983a). Como se puede observar, a un pH de 7.3, en solución predominan el  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y en proporciones iguales  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Por lo tanto, las especies responsables de la precipitación de metales ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) son sólo una pequeña fracción de la concentración total del anión presente.

Tabla 5.5 Distribución de las especies de sulfuros, carbonatos y fosfatos en un reactor anaerobio a pH 7.3 (Callander y Barford, 1983a).

ESPECIES	% DEL TOTAL
$\text{H}_2\text{S}$ (solubilizado)	33
$\text{HS}^-$	67
$\text{S}^{2-}$	0.00017
$\text{CO}_2$ (solubilizado)	11
$\text{HCO}_3^-$	89
$\text{CO}_3^{2-}$	0.089
$\text{H}_3\text{PO}_4$	0.00025
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	50
$\text{HPO}_4^{2-}$	50
$\text{PO}_4^{3-}$	0.00050

Como se mencionó, otra forma en que se pueden encontrar los metales es quelada o complejados con especies inorgánicas y orgánicas.

a) Complejos inorgánicos. Los metales no alcalinos (por ejemplo  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y metales de transición) forman pares de iones solubles con ciertos aniones:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ .

b) Complejos orgánicos. Los quelantes orgánicos son compuestos que tienen una afinidad por los iones metálicos de cierto grupo funcional y por la localización particular de este grupo en el compuesto. Así, el empleo de un agente quelante puede favorecer la disponibilidad de los metales al evitar su precipitación.

### **5.3 Distribución y especiación de los iones metálicos en el lodo anaerobio**

Los iones metálicos en un lodo anaerobio pueden encontrarse distribuidos bajo las siguientes formas (Gould y Genetelli, 1979 en Lester, 1987):

1. Solubles
2. Precipitados
4. Absorbidos
5. En residuos biológicos

Esta distribución varía de acuerdo a las propiedades químicas del metal y a las características del lodo, las cuales están en función de las propiedades físicas y químicas impuestas por el proceso de tratamiento como el pH, el potencial de oxidación-reducción, la presencia de agentes complejantes y precipitantes.

La distribución de los metales en la biomasa anaerobia puede ser evaluada por técnicas que emplean un solo reactivo selectivo, mediante la cual se cuantifica una fracción específica del metal.

Por otro lado, mediante una extracción química secuencial, la cual requiere que se adicionen una serie de reactivos de mayor fuerza de extracción, es posible evaluar las diferentes formas del elemento en el lodo anaerobio. Esta técnica es considerada de mayor valor a pesar de que es más elaborada, ya que proporciona información del origen, distribución, disponibilidad biológica y fisicoquímica y transporte de los iones metálicos (Lester, 1987).

La extracción secuencial, propuesta por Stover *et al.* (1976) utiliza como primer extractante una solución de nitrato de potasio (0.1M) para la liberación de metales intercambiables en el lodo. El mecanismo de extracción se realiza a través de una reacción de intercambio iónico, mediante la cual se sustituyen los metales de los componentes orgánicos e inorgánicos del lodo, por los iones de potasio. Para la segunda etapa, se emplea una solución de fluoruro de potasio (0.5 M, pH 6.5) con la que se remueven los metales absorbidos, a través de la formación de un complejo soluble de fluoruro metálico. A continuación los metales que se encuentran quelados o acomplejados son extraídos con una solución de pirofosfato de sodio (0.1M). Los metales unidos a carbonatos son atrapados por una solución de EDTA (0.1M) y finalmente las muestras son tratadas con  $\text{HNO}_3$  (1 M), con lo que los sulfuros metálicos son solubilizados. De esta manera se obtienen las siguientes fracciones metálicas (Lester 1987; Stover *et al.*, 1976):

#### a) Intercambiables

Esta fracción incluye a los iones metálicos que están ubicados sobre la superficie de una partícula por atracción electrostática, por lo que son fácilmente intercambiables y por lo tanto están disponibles para las células bacterianas.

#### b) Absorbidos

Son aquellos cationes que están unidos a la superficie del lodo a través de fuerzas de Van der Waals, por interacciones débiles dipolo-dipolo o por asociaciones químicas de naturaleza covalente.

#### c) Complejos orgánicos metálicos

Estos metales están unidos a materia orgánica insoluble, como componentes de células vivas, a productos de degradación, por simple quelación o complejación.

#### d) Precipitados

Estas formas de metal son definidas como sustancias insolubles formadas en solución como resultado de reacciones químicas, e incluye hidróxidos, carbonatos, fosfatos y sulfuros. La técnica distingue los metales precipitados con carbonatos de los precipitados con sulfuros.

### **5.4 Los metales en la digestión anaerobia**

#### **a) Fuerza Motiva de Protones (FMP)**

El transporte de protones del citoplasma al medio externo de la célula, se denomina fuerza motiva de protones (FMP), la cual conduce varios procesos que requieren energía, a través en la membrana citoplásmica, como el transporte de iones (Harold, 1987).

Específicamente, las bacterias metanógenas desarrollan una fuerza motiva de electrones para obtener la energía requerida en la reacción de la metanogénesis (Sprott *et al.*, 1985). Además, se ha mostrado que esta fuerza es esencial para mantener la actividad de los microorganismos metanógenos cuando son expuestos a compuestos tóxicos como la hidrazona o el m-clorofenol, que causan una reducción en la producción de metano y los niveles de ATP (Sprott *et al.*, 1985).

Metales como el potasio y sodio están acoplados con un transporte electrogénico, ya que la captura de estos elementos está balanceada con la expulsión de protones (Jarrel *et al.*, 1984).

## b) Granulación

La granulación es un fenómeno de floculación bacteriana mediante el cual las bacterias son retenidas por sedimentación dentro de un reactor anaerobio generalmente de tipo UASB. En el proceso de granulación intervienen factores como la composición y concentración del agua residual y las condiciones de operación del reactor.

La presencia de diferentes cationes metálicos influye de manera importante en el desarrollo de un lodo granular. Así, los cationes de calcio y magnesio están implicados en el proceso de la agregación bacteriana debido a su capacidad para formar puentes entre los grupos carboxil y fosfato que se encuentran en la superficie de los microorganismos. La carga negativa electrostática se atribuye a la presencia de polímeros extracelulares, los cuales forman con los cationes una matriz polimérica que mantiene unidas a las células (Goodwin *et al.*, 1990).

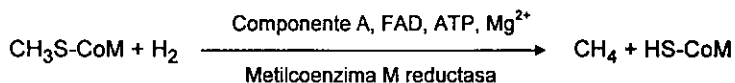
Por otro lado, Shen *et al.* (1993) reportan que la adición de metales como el  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  afecta a la composición de los granos bacterianos y la producción de sustancias exopoliméricas. Los minerales influyen no sólo en el desarrollo de la granulación, sino también en las características de sedimentación y estabilidad del grano. Las cenizas de un grano obtenido en un experimento reportado por Guiot (1992) contenían un 30% de sulfuro de hierro y un 40% de carbonatos de fosfatos y calcio. En otro sentido, la presencia de  $\text{Mg}^{2+}$  en el medio influye en la especie bacteriana metanógena predominante en el lodo. Así, bacilos de bacterias metanógenas son característicos en ausencia del metal y un incremento en la concentración del catión provoca que células solas o paquetes de *Methanosarcina* sean abundantes (Schmidt *et al.*, 1992).

## c) Crecimiento

Además del carbono, nitrógeno y fósforo, se han identificado otros elementos necesarios para el crecimiento de las bacterias, los cuales se denominan micronutrientes o nutrientes traza, ya que son requeridos en mínimas concentraciones. En este sentido, se ha observado que el crecimiento de la especie *Methanobacterium thermoautotrophicum*, una bacteria metanógena hidrogenófila, requiere de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Para obtener 1 g de células (peso seco) fue necesario adicionar 150 nmol de  $\text{NiCl}_2$ , 20 nmol  $\text{CoCl}_2$ , 20 nmol  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  y 10 nmol de  $\text{Fe}^{3+}$  (Schönheit *et al.*, 1979). Por otro lado, la bacteria acetógena *Syntrophomonas wolfei* requiere para su crecimiento de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  (Beatty y McInerney, 1990). Patel *et al.* (1978) encontraron que el hierro prolongó la fase de crecimiento logarítmico de un cultivo de bacterias metanógenas.

#### d) Actividad enzimática

El paso terminal de la producción de metano involucra una desmetilación reductiva de la metilcoenzima M (CH<sub>3</sub>S-CoM) a coenzima M y metano de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta reacción es catalizada por un sistema complejo de proteínas y cofactores; uno de los cuales es la metilcoenzima M reductasa que presenta una absorción máxima a 430 nm. La absorbancia es provocada por la presencia de un tetrapirrol que contiene níquel, llamado factor F<sub>430</sub>. La función de éste aún no es clara (Zehnder, 1988), aunque se ha encontrado que el contenido del factor F<sub>430</sub> en bacterias metanogénicas depende de la concentración de níquel en el medio, ya que las células desarrolladas en cantidades limitadas de níquel contienen menor cantidad de este factor, que aquellas con exceso del metal. La mayor parte del níquel (50 a 70%) asimilado por las bacterias metanogénicas se encuentra asociado con el F<sub>430</sub>, y el resto de níquel es incorporado dentro de la fracción proteica. Sin embargo, la función de proteínas unidas a níquel no ha sido aclarada y se piensa que pueden tener un papel en el mantenimiento de la pared celular (Lester, 1987).

Por otro lado, el hierro, cobalto y molibdeno no pueden reemplazar al níquel en la coenzima F<sub>430</sub>, pero se ha demostrado que los microorganismos metanógenos son estimulados por estos metales y adicionalmente por el selenio y tungsteno. Además, para la óptima actividad de la metilcoenzima M reductasa se requiere de relativamente altas concentraciones de Mg<sup>2+</sup> (Zehnder, 1988). Algunas especies metanógenas son capaces de crecer en formato, el cual puede servir como donador de electrones mediante la acción de la formato deshidrogenasa, que separa el formato en hidrógeno y CO<sub>2</sub>. La formato deshidrogenasa contiene un centro activo de molibdeno, hierro y azufre. El selenio y tungsteno son requeridos también para la formación de esta enzima tanto en las bacterias metanógenas y como en las acetógenas. La actividad específica de esta enzima, que depende de la fuente de energía y de la concentración de estos micronutrientes, puede variar en un factor de 250, dependiendo de los metales presentes en el medio (Zeikus *et al.*, 1985). La especie *Methanosarcina barkeri* es capaz de crecer en metanol en presencia de metilcobalamina como precursor, el cual esta formado por un sistema enzimático de cuatro componentes. Uno de los cuales es un compuesto de alto peso molecular llamado corrinoide, que contiene cobalto. La enzima



monóxido carbón deshidrogenasa, presente en las bacterias de los géneros *C. thermoaceticum* y *A. woodii* contiene níquel y zinc (Zeikus *et al.*, 1985).

Por otro lado, algunas bacterias metanógenas contienen enzimas hidrogenasas que utilizan el cofactor  $F_{420}$  como aceptor de electrones. Estas enzimas son proteínas que contienen hierro-azufre y algunas además níquel. Las propiedades de la hidrogenasa dependiente de la coenzima  $F_{420}$  corresponden al componente A1 del complejo metilcoenzima M reductasa, lo que sugiere que la enzima es un sistema donador de electrones en el paso final de la metanogénesis (Zehnder, 1988). También las enzimas hidrogenasas que se han identificado en algunas bacterias sulfatorreductoras como las de *Desulfovibrio vulgaris* contienen hierro y molibdeno (Zehnder, 1988).

La ferredoxina es otra enzima que se ha identificado en bacterias metanógenas como *M. barkeri* y *M. formicicum*; esta enzima contiene 7 átomos de hierro y de 7 a 8 átomos de azufre (Zehnder, 1988).

También en algunas bacterias sulfatorreductoras como *Desulfovibrio* y *Desulfotomaculum* se ha identificado la ferredoxina. En las bacterias *Desulfovibrio vulgaris* esta proteína posee 4 átomos de hierro y en las *Desulfovibrio gigas* contiene 2 átomos de hierro por molécula (Zehnder, 1988).

## 6 PRODUCCIÓN, CARACTERÍSTICAS Y TRATAMIENTO ANAEROBIO DE LAS VINAZAS

En el proceso de obtención de azúcar se elimina del jugo de caña materia suspendida, coloidal y colorantes mediante una filtración, que produce un residuo conocido como cachaza, seguida de una sulfitación y de una alcalinización ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Con esto se obtiene una solución libre de impurezas, a partir de la cual se cristaliza el azúcar y se obtiene como subproducto las mieles finales o melazas (Figura 6.1).

En los ingenios que cuentan con una fábrica de alcohol, se utiliza la miel final o melazas como substrato para la fermentación alcohólica. Existen otras materias primas para la producción de alcohol etílico, como el jugo de caña concentrado, soluciones de azúcar, de almidón, de papa o de maíz, las melazas de azúcar de betabel, el jugo de uva.

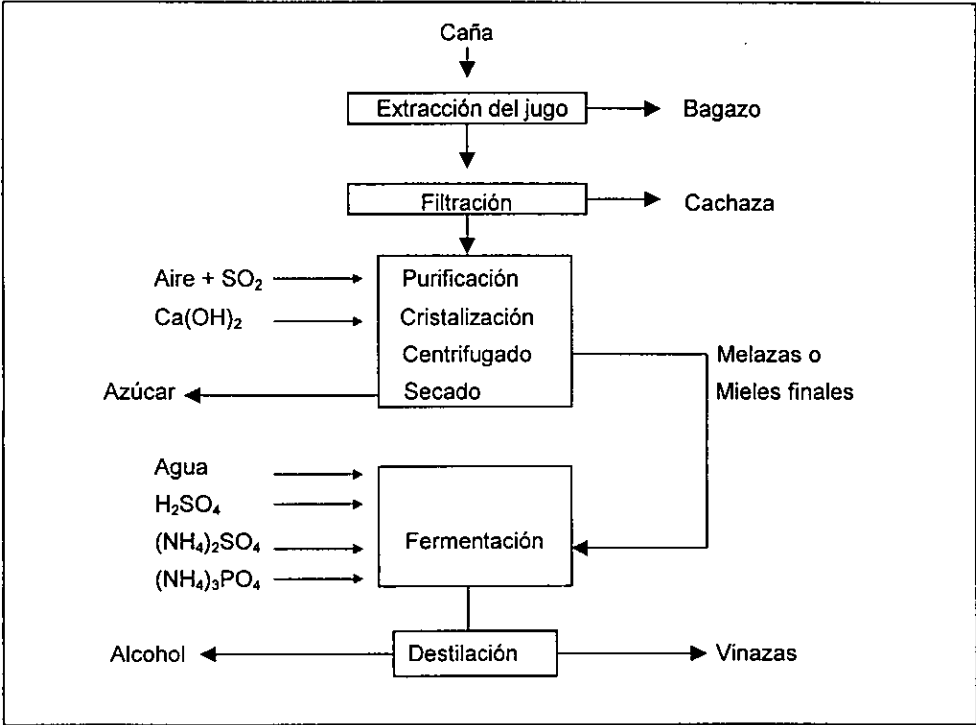


Figura 6.1 Diagrama de la producción de azúcar, melazas, alcohol y vinazas.

El proceso alcohólico se inicia con la dilución de las melazas de 85° Brix a 16° Brix con agua caliente, el suministro de una fuente de nitrógeno  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$  y de fósforo  $[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4]$ , y la adición de ácido sulfúrico para ajustar el pH entre 4.0 y 4.5 unidades (Figura 6.1). Después de un promedio de 36 horas de fermentación, el alcohol es separado del medio por una destilación fraccionada de donde se obtiene un residuo líquido, conocido como vinazas, las cuales son evacuadas a una temperatura cercana a los 90°C. Estas aguas residuales, en función de su origen, tienen elevada concentración de materia orgánica (DQO: 22-160 g/l) e inorgánica ( $\text{SO}_4^{2-}$ : 12-16 g/l;  $\text{K}^+$ : 4-10 g/l) con sólidos totales entre 36 y 140 g/l y un pH de 3.4 a 5.2 (Tabla 6.1).

Tabla 6.1 Características de las vinazas producidas en diferentes países y con diferente materia prima.

Parámetros	Brasil (1)	Grecia (2)	Austria (3)	India (4)	Venezuela (4)	México (5)
Substrato	Jugo de caña	Jugo de Uva	Melazas de betabel	Melazas de caña	Melazas de caña	Melazas de caña
pH	3.5	4.2	4.8-5.2	3.4-4.5	3.4	4.2
DQO (g/l)	22	27.5	45-50	60-160	109	127.7
DBO (g/l)	15	16	-	27-52	43	--
ST (g/l)	--	36	100	50-140	117	89.6
STV (g/l)	--	--	--	--	84	65.1
SST (g/l)	1.47	32	--	2-14	14	3.5
SSV (g/l)	1.24	--	--	--	13	2.5
N total (mg/l)	400	650	--	330-1730	1200	1228
$\text{N-NH}_4^+$ (mg/l)	5	--	110-130	55-900	600	108
Fosfatos (mg/l)	58	65	120	19-184	140	640
Sulfatos (mg/l)	400	120	300	3000-16000	6800	5762
$\text{K}^+$ (mg/l)	--	ND	--	4000-10000	6300	8122
$\text{Ca}^{++}$ (mg/l)	170	--	--	500-700	1600	--

Referencia: (1) Driessen *et al.*, 1994; (2) Vlissidis y Zouboulis, 1993; (3) Braun y Huss, 1982; (4) Tielbaard, 1992; (5) Moreno *et al.*, 1990.

Si bien las características de las vinazas provenientes de las melazas de caña son relativamente semejantes, existe variación que se debe a la variedad de la caña, al tipo de suelo y, en lo referente al proceso utilizado, al grado de agotamiento de las melazas, a la

preparación del mosto y a la separación o no de la levadura, antes de la destilación. Es importante señalar que al separar la levadura del medio se reduce en un 80% la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y en un 60% la demanda química de oxígeno (DQO) además que los sólidos recuperados pueden ser utilizados en la alimentación animal (Rodríguez, 1993). Sin embargo, las fábricas de alcohol en México no cuentan con el equipo necesario para realizar esta operación (Noyola *et al.*, 1989).

Por otro lado, debido a su elevada concentración de potasio, la práctica más común de disposición de las vinazas ha sido la irrigación del suelo empleado para cultivo de caña. Sin embargo, una disposición sin control pondría en riesgo la calidad del suelo, así como del agua subterránea, esto último debido a que los iones de cloruro, de nitrógeno y de carbón orgánico podrían alcanzar los mantos freáticos (Gloeden *et al.*, 1991). En este sentido, Cruz *et al.* (1991) encontraron que el alto contenido de potasio en las vinazas, del orden del 8% de los sólidos totales, al ser aplicado al suelo por un largo período de tiempo podría afectar la adsorción de sodio, lo que afectaría su permeabilidad.

En relación a la problemática de su disposición, en 1995 en la República Mexicana se produjeron 3'914,266 toneladas de azúcar, 1'424,127 toneladas de melazas, 69,189 m<sup>3</sup> de alcohol etílico y 830,268 m<sup>3</sup> de vinazas (Tabla 6.2); lo que representa un gran volumen de aguas residuales a disponer.

Tabla 6.2 Producción de azúcar, melazas, alcohol etílico y vinazas en México (Azúcar S. A., 1996).

Año	Azúcar (Toneladas)	Melazas (Toneladas)	Etanol (m <sup>3</sup> )	Vinazas (m <sup>3</sup> )
1988	3,591,652	1,381,411	69,671	836,052
1989	3,486,648	1,319,119	68,271	819,252
1990	3,173,679	1,322,814	62,325	747,900
1991	3,660,650	1,497,668	66,312	795,744
1992	3,290,696	1,273,314	70,967	851,604
1993	4,076,483	1,429,854	68,333	819,996
1994	3,875,267	1,384,023	69,214	830,568
1995	3,914,266	1,424,127	69,189	830,268

Nota: La producción de vinaza fue estimada a partir de la producción de etanol (12 l vinaza/ l de alcohol).

Un tratamiento biológico anaerobio parece la mejor alternativa para depurar estas aguas residuales, ya que con éste se removería materia orgánica a cargas orgánicas superiores que las aplicadas en un proceso biológico aerobio y donde además habría que considerar que el metano generado puede ser utilizado en diferentes actividades industriales.

Diferentes condiciones de operación y distintas configuraciones de procesos anaerobios han sido utilizadas para depurar las vinazas, como se muestra en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3 Procesos biológicos anaerobios utilizados para depurar vinazas.

PROCESO	NIVEL	VOLUMEN	TEMP.	SUSTRATO	DQO	TRH	C. O.	EI	P. GAS	CH <sub>4</sub>	REF.
Torre Anaerobia	Lab	0.011	35	Jugo de caña	26	4.9	5.3	86	---	58	1
Filtro Anaerobio	Lab	0.040	35	Jugo de caña	23	6	3.8	90	1.2	61	2
UASB	Lab	0.11	31	Jugo de caña	31.2	2.4	12	83	----	----	3
UASB	Lab	5.75X10 <sup>-3</sup>	55	Melazas de betabel	---	----	----	60	---	----	4
UASB	Lab	2.3X10 <sup>-3</sup>	37	Melazas de caña	74	3.14	23.6	61	10	63	5
Filtro Anaerobio	PP	0.120	29	Melazas de caña	30	2.5	12	57	4.8	----	6
Filtro Anaerobio	PP	10.0	37	Melazas de caña	50.4	3.3	15	67	6.8	55	7
Filtro Anaerobio	PP	3.087	----	Melazas de caña	64	3	21.3	38	2	76	8
Filtro Anaerobio	PP	13.0	37	Melazas de caña	63	9.0	7.0	60	2.8	52	9
Filtro Anaerobio	PP	0.294	28	Melazas de caña	90.3	2.5	36	52	1.26	40	10
UASB	PP	75.0	55-57	Jugo de caña	31.8	1.2	26.5	72	----	60	11
UASB	PP	0.11	20-24	Melazas de caña	46	2.0	23	71.3	8.8	58	12
UASB	PP	0.12	28	Melazas de caña	90.3	2.5	36	56	0.94	42	10
UASB	PP	3.75	----	Melazas de caña	50	5	10	70	----	----	13
Contacto Anaerobio	Ind	----	52.7	Melazas de betabel, jugo de uva-pasa, jugo de higos	43	11	3.9	58.8	0.9	76	14
UASB	Ind	1875	20	Melazas de caña	30	3	10	67	----	63	13

Ref.: referencias

1. Callander y Barford, 1983c
2. Russo *et al.*, 1985
3. Craveiro *et al.*, 1991
4. Wiegant *et al.*, 1985
5. Espinosa y Noyola, 1992
6. Carrondo *et al.*, 1983
7. Bories *et al.*, 1988
8. Porres y Calzada, 1990
9. Szendrey, 1983.
10. Noyola *et al.*, 1989
11. Souza *et al.*, 1991
12. Sánchez Riera *et al.*, 1985
13. Tielbaard, 1992
14. Vlissidis y Zouboulis, 1983

Nivel:

Lab: Laboratorio

PP: Planta Piloto

Ind: Industrial

Volumen en m<sup>3</sup>

Temp: Temperatura en °C

DQO en g/l

TRH en días

C.O.: carga orgánica en kg DQO/m<sup>3</sup> d

EI: eficiencia de remoción de DQO en %

Producción gas en m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de reactor-d

CH<sub>4</sub> en %

Los tiempos de retención hidráulico (TRH) varían desde 1.2 hasta 11 días y las cargas orgánicas (kg DQO/m<sup>3</sup> día) entre 3.8 y 36. Las remociones de DQO alcanzadas se encuentran entre 52 y 90%, con una producción de gas de 0.9 a 8.8 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de reactor-día con un contenido entre 59-76% de metano. Sin embargo, no es posible realizar comparación alguna, ya que las vinazas presentan características muy variables (Tabla 6.1).

Como se mencionó, las diferencias entre los resultados puede deberse en parte al tipo de sustrato fermentado para producir alcohol. Por ejemplo, durante la depuración anaerobia de las vinazas de jugo de caña se alcanzaron eficiencias de remoción de DQO de 83%, cuando los reactores fueron alimentados a cargas orgánicas de 12 kg DQO/m<sup>3</sup> d y un TRH de 2.4 días (Craveiro *et al.*, 1991), mientras que, con vinazas de melazas de caña solo se alcanzó una remoción del 67% a cargas orgánicas de 10 kg DQO/m<sup>3</sup> d y un TRH de 3 días (Tielbaard, 1992) (Tabla 6.3). Cabe mencionar que, las vinazas de jugo de caña presentan menores niveles de materia orgánica, sulfatos, calcio y potasio que las aguas residuales de melazas (Tabla 6.1) y por lo tanto son presumiblemente más biodegradables.

Uno de los principales problemas al trabajar con cargas orgánicas superiores a 15 kg DQO/m<sup>3</sup> día es la acumulación de AGV's, principalmente de ácido propiónico (Bories *et al.*, 1988; Sánchez Riera *et al.*, 1985; Souza *et al.*, 1991; Vlissidis y Zouboulis, 1993; Wiegant *et al.*, 1985). Lo cual ha sido atribuido a la elevada concentración de potasio, calcio, sulfatos y a la presencia de compuestos caramelizados (Sánchez Riera *et al.*, 1985; Souza *et al.*, 1991; Tielbaard, 1992). Aun en condiciones termófilas (52.7-57 °C) se han detectado concentraciones de hasta 2.4 g/l de ácido propiónico (Souza *et al.*, 1991). Así mismo, en un estudio realizado tanto a temperaturas mesófilas (30 °C) como termófilas (55 °C), en un reactor anaerobio completamente mezclado alimentado con vinazas de melazas de caña a 28 gDQO/l, se encontró una concentración de AGV's de 6.89 g/l a 30 °C y 6.34 g/l a 55 °C (Wiegant *et al.*, 1985); el ácido propiónico contribuyó con el 35% en el primer caso y con 66% en el segundo. Al parecer las bacterias (OHPA) degradadoras de propiónico fueron afectadas por la temperatura termófila y por la carga orgánica aplicada (Wiegant *et al.*, 1985).

Para solucionar lo anterior se propuso que las vinazas de melazas de caña fueran diluidas a 30 g/l de DQO y alimentadas a 15 kg DQO/m<sup>3</sup> d, con lo que se obtendría una eficiencia de remoción de DQO entre un 60 y 70% (Tielbaard, 1992).

Así mismo, con efluentes como las vinazas, que son altamente concentrados en contaminantes no es fácil de obtener la formación del grano en los reactores UASB, aunque se logra un proceso estable con eficiencias de remoción de materia orgánica aceptables. Sin embargo, con vinazas que provienen de la fermentación y destilación de jugo de caña, la granulación del lodo si fue obtenida (Driessen *et al.*, 1994).

En relación a lo anterior, en un reactor anaerobio híbrido con baffles (HABR, Hybrid Anaerobic Baffled Reactor) después de 30 días de alimentar con vinazas diluidas (37 g/DQO) a una carga orgánica de 4.33 kg DQO/m<sup>3</sup> d y un TRH 7 días, la granulación fue observada con *Methanosarcina sp* y *Methanotrix sp* como grupos de bacterias predominantes (Boopathy y Tilche, 1992). En otro estudio, la adición de un polielectrolito incrementó el tamaño y el número de flóculos, evitó la dispersión de organismos filamentosos y aumentó la sedimentabilidad de la biomasa floculada (Cail y Barford, 1985).

Por su parte, Driessen *et al.* (1994) para lograr una buena eficiencia y estabilidad durante el arranque de un reactor UASB inoculado con lodo granular, adicionaron Ni y Co, aumentaron el flujo hidráulico y mantuvieron la concentración de AGV's en 20 meq/l. Con estos cambios se logró mejorar el funcionamiento del reactor, y aunque el lodo generado no fue granular, los flóculos obtenidos mostraron una alta sedimentabilidad y un elevado contenido de cenizas (40%), principalmente de calcio.

Otras estrategias también han sido propuestas para incrementar las eficiencias de los procesos anaerobios que son alimentados con vinazas. Por ejemplo, para controlar la toxicidad del ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) se ha propuesto lo siguiente:

a) la adición de molibdato de sodio para inhibir la reducción biológica de los sulfatos (Yadav y Archer, 1989)

b) la precipitación de los sulfuros como FeS mediante la adición de hierro (Callander y Barford, 1983c)

c) la remoción del H<sub>2</sub>S del biogás y su recirculación al reactor anaerobio (Moreno *et al.*, 1990). Esto último en un reactor tipo UASB, alimentado con melazas de caña (5.7 g/l de sulfatos) a una carga orgánica de 5.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d, logró incrementar la remoción de DQO en un 12% adicional, al pasar de 51 a 63%

Un aspecto importante para reducir el periodo de arranque, es una selección adecuada del lodo de inóculo. En ausencia de lodo granular, diversas fuentes de inóculo han sido utilizadas en el arranque de reactores anaerobios, encontrándose adecuados los lodos de purga del proceso de lodos activados adaptados a anaerobiosis y los lodos de una fosa séptica (Noyola *et al.*, 1989). También fueron evaluados hábitats naturales anaerobios cerca de las destilerías, como los lodos de una laguna de almacenaje de vinazas de jugo de caña, que sirvieron como inóculo de un reactor tipo filtro anaerobio (Bories *et al.*, 1988).

Moreno *et al.* (1990), para arrancar un reactor UASB alimentaron vinazas diluidas a un 20% (17.2 g/l) y alcalinizadas con bicarbonato de sodio a pH 7.5, utilizando como inóculo la purga de lodos de un proceso de lodos activados de una planta de tratamiento de aguas negras. Este lodo fue previamente adaptado a condiciones anaerobias, después de lo cual mostró un aspecto granular-floculento, una buena sedimentabilidad y contenía todos los grupos de

bacterias involucradas en la digestión anaerobia. Estos grupos incrementaron su número durante el tratamiento, lo que indicó una adaptación y evolución del lodo. Es importante mencionar que el bicarbonato de sodio fue eliminado después de 22 días sin problemas para el reactor, ya que éste desarrolló la capacidad para generar su propia alcalinidad y producir un efluente a pH neutro a pesar de su alimentación a pH de 4.3.

Debido a las características tan diferentes de las vinazas, no existe una estrategia bien definida tanto de arranque como de operación para un proceso de tratamiento de este tipo de aguas residuales. Sin embargo, es importante resaltar que al menos durante el período de arranque, las vinazas deberán ser diluidas y neutralizadas, y que una vez en operación, el ácido propiónico puede alcanzar concentraciones elevadas, superiores a los 2 g/l cuando la carga orgánica rebasa los 15 kg DQO/m<sup>3</sup> d. Estos aspectos serán considerados en el desarrollo de este trabajo.

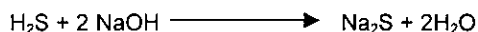
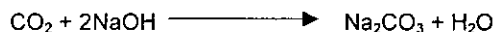


## 7 ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

### 7.1 Descripción de la unidad experimental

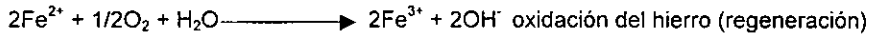
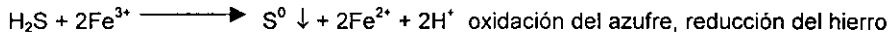
La experimentación se realizó en dos reactores anaerobios tipo UASB, que fueron construidos con un tubo de vidrio de 8 cm de diámetro interno, 45 cm de altura y un volumen útil de 2.3 litros. El extremo superior de cada reactor fue sellado mediante un tapón de hule con dos perforaciones, de las cuales una fue utilizada para evacuar el gas generado y en la otra se colocó un embudo, que realizó las funciones de separador. Este dispositivo permitió separar las fases sólida (lodos), líquida (agua tratada) y gaseosa (biogás generado) e impedir la salida de materia en suspensión (lodos) con el efluente. Ambos reactores fueron alimentados mediante una bomba peristáltica y mantenidos en cuarto a temperatura controlada de  $35 \pm 2$  °C.

Una fracción de la corriente gaseosa generada fue conducida a un medidor de gas y la otra a una columna lavadora de gas (Figuras 7.1 y 7.2). Para lavar el biogás del reactor UASB-1, se utilizó una solución de sosa (NaOH 6 N) y fenolftaleína como indicador; esta solución fue renovada una vez que se observó un vire de color (incolore a rosa) lo que indicó el agotamiento del alcalinizante. Con este sistema fue posible eliminar tanto  $H_2S$  como  $CO_2$ , según las siguientes reacciones:



Para lavar el biogás del reactor UASB-2 se utilizó una solución de Fe-EDTA con la cual se eliminó  $H_2S$ . Esta solución se preparó disolviendo 27.78 g de EDTA y 2.22 g de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  en 800 ml de agua destilada, a la cual se le ajustó el pH a 10. El pH solo se ajustaba al preparar esta solución y se mantenía entre 9.5 y 8.5. A diferencia de la disolución de sosa, en esta solución fue posible regenerar el elemento oxidante ( $Fe^{3+}$ ) con oxígeno, con lo que se mantuvo su capacidad de remoción. Para lograr lo anterior, esta solución fue regenerada diariamente en otra columna con una corriente de aire. Cabe mencionar que, a partir del día 427 de operación,

se instaló una nueva columna, la cual simultáneamente removía H<sub>2</sub>S y regeneraba la solución de Fe-EDTA en compartimentos separados (Figura 7.2), según las siguientes reacciones:



Finalmente, una vez lavado el biogás, éste fue introducido por la parte inferior de los reactores para remover H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en el UASB-1 o solamente H<sub>2</sub>S en el UASB-2 mediante su desorción de la fase líquida a la gaseosa.

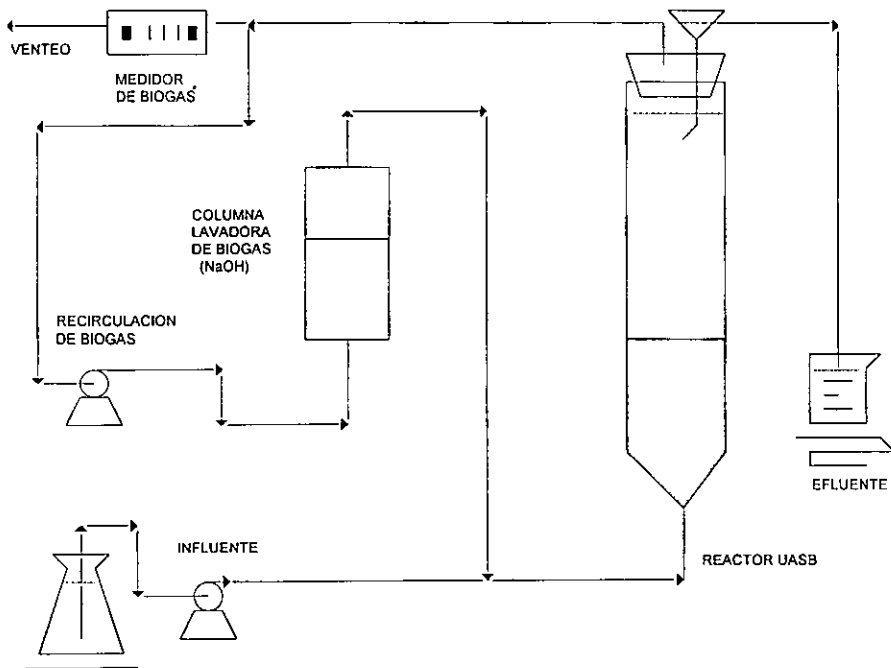


Figura 7.1 Reactor UASB-1 y su sistema lavador de biogás

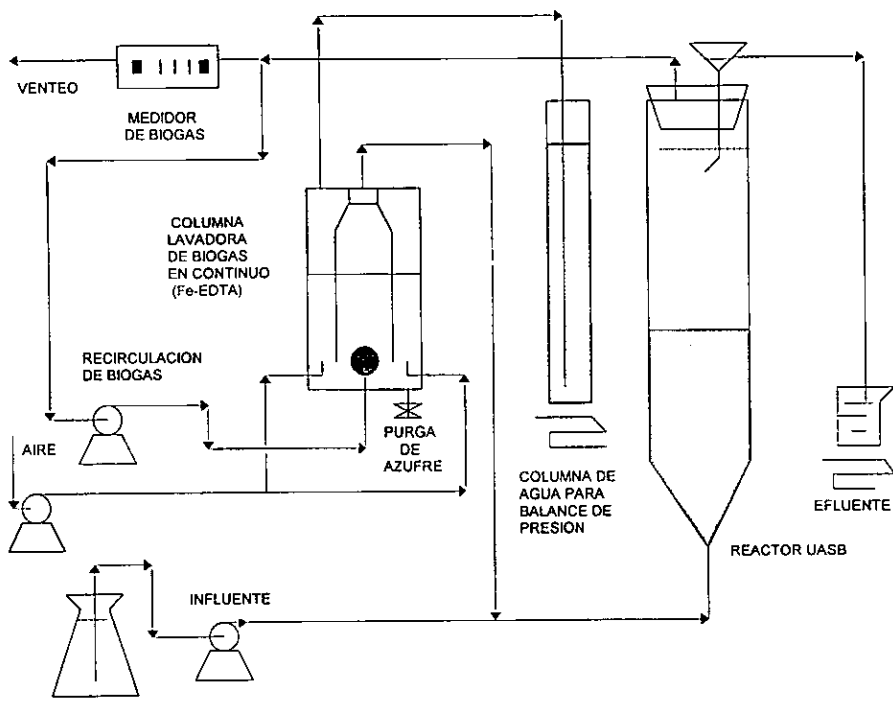


Figura 7.2 Reactor UASB-2 con el sistema lavador de biogás en continuo

## 7.2 Parámetros y técnicas analíticas

Las técnicas analíticas utilizadas para evaluar la calidad del agua influente y efluente, se realizaron de acuerdo a los métodos estandarizados (*Standard Methods*; APHA, 1990). Los parámetros analizados fueron: pH, temperatura, demanda química de oxígeno (DQO), sólidos totales y suspendidos en sus tres formas (total, volátil y fija), sulfuros, sulfatos y conductividad eléctrica. El potencial de oxido-reducción (redox) se midió con un electrodo de platino, el cual contenía una referencia de Ag/AgCl y el valor reportado es la lectura directa del potenciómetro. La alcalinidad fue determinada a dos puntos de pH (5.75 y 4.3). La primera alcalinidad a pH 5.75 representa la capacidad amortiguadora (debida a los bicarbonatos) útil para el sistema y la

segunda a pH 4.3 determina la alcalinidad total (bicarbonatos + AGV's; Jenkins *et al.*, 1991). Una relación entre ambas ( $\alpha = (\text{Alc. Total} - \text{Alc. 5.75}) / \text{Alc. Total}$ ), indica que fracción de la alcalinidad total es debida a los AGV's presentes en el sistema. Bajo condiciones de estabilidad esta relación ( $\alpha$ ) no debe ser mayor a 0.4 o bien la alcalinidad de los bicarbonatos determinada a pH 5.75 al menos debe ser el 60% de la total (Rojas, 1988). En esta investigación la relación fue utilizada como parámetro para determinar la estabilidad del proceso y así de esta manera modificar las condiciones de operación.

Por otro lado, la producción de gas se cuantificó en un medidor de gas electrónico, similar al propuesto por Moletta y Albagnac (1982). La composición del gas fue determinada en un cromatógrafo de gases Fisher Gas Partitioner, modelo 1200 con un detector de conductividad térmica y dos columnas en serie: la primera tipo poropak Q y la segunda tipo malla molecular de 5 A. Se utilizó como gas acarreador 25 ml/min; el volumen de muestra inyectada fue 0.5 ml. Los ácidos grasos volátiles se cuantificaron en un cromatógrafo de gases (SRI 1800), con un gas acarreador y una mezcla de hidrógeno y aire para la combustión de la flama. Las condiciones de operación fueron las siguientes: temperatura de la columna e inyector 120°C, temperatura del detector 120°C, atenuador 16, presión del gas: nitrógeno 30 psi, hidrógeno 28 psi, aire 10 psi y el volumen de muestra inyectada fue de 0.15  $\mu\text{l}$ .

La concentración de metales se determinó en un espectrofotómetro de absorción atómica (modelo 1100 b; Perkin Elmer). La especiación de metales en el lodo se realizó siguiendo la técnica propuesta por Stover *et al.* (1976).

El conteo de bacterias anaerobias se realizó mediante la técnica del número más probable (NMP) con una dilución en serie de 5 tubos. La preparación del medio de cultivo, las pruebas de actividad metanógena y las técnicas de inoculación fueron realizadas según Hungate (1969) y Balch *et al.* (1979).

### **7.3 Caracterización de las vinazas alimentadas**

Los reactores fueron alimentados con dos tipos de vinazas provenientes de diferentes ingenios alcoholero-azucareros. El primer tipo de vinazas provenía del Ingenio "Alianza Popular", ubicado en Tambaca, Municipio de Tamasopo, en el estado de San Luis Potosí. Con estas vinazas se alimentó al reactor UASB-1 durante las etapas 1-9 y al UASB-2 en las etapas 1-5. Para el resto de la experimentación se utilizó un segundo lote de vinazas obtenido del Ingenio

“El Potrero”, ubicado en el estado de Veracruz. Las características de ambas vinazas son mostradas en la Tabla 7.1.

Como se puede observar, las vinazas de “Alianza Popular” presentaron menores concentraciones de materia orgánica (DQO), ST, magnesio y sodio, que las vinazas del ingenio “El Potrero”. Sin embargo, las primeras contenían mayores concentraciones de potasio, sulfatos y SST. En ninguna se detectó  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  o  $Mo^{6+}$ .

Tabla 7.1 Características de las vinazas de melazas de caña utilizadas en este trabajo.

PARÁMETRO	UNIDADES	VINAZAS (Ingenio “Alianza Popular”)	VINAZAS (Ingenio “El Potrero”)
DQO total	mg/l	76340	117568
DQO soluble	mg/l	61334	113514
ST	mg/l	76389	120670
STV	mg/l	54441	98150
STF	mg/l	21948	22520
SST	mg/l	21240	15030
SSV	mg/l	17548	12020
SSF	mg/l	3692	3010
Conductividad	$\mu$ mhos/cm	NA	14600
pH		4.15	4.5
Sulfatos	mg/l	4430	2200
Potasio	mg/l	8808	6326
Calcio	mg/l	NA	3294
Magnesio	mg/l	536	728
Sodio	mg/l	322	436
Hierro	mg/l	88	66
Cobalto		ND	ND
Níquel		ND	ND
Molibdeno		ND	ND

NA= No Analizado; ND= No Detectado.

Limite de detección para Co ( $\lambda$ =240.7 nm) 0.01 mg/l, Ni ( $\lambda$  =232 nm) 0.009 mg/l y Mo ( $\lambda$  =313.3 nm) 0.03 mg/l.

#### **7.4 Inoculación y condiciones de alimentación**

En trabajos previos, los reactores anaerobios tipo UASB ya habían sido inoculados con la purga de lodos del proceso de lodos activados de la planta de tratamiento de aguas residuales negras de Ciudad Universitaria, en la UNAM. Estos lodos se adaptaron a condiciones anaerobias de acuerdo a la técnica propuesta por Noyola (1990). En esa ocasión, durante el período de arranque, se alimentaron vinazas diluidas al 20% a un TRH de 7 días y una carga orgánica de 2.5 kg DQO/m<sup>3</sup> día. Un período estable se observó a los 40 días en el reactor UASB-1, y a los 22 días en el reactor UASB-2, con lo que finalizó el período de adaptación. Una explicación más detallada de la estrategia de arranque es presentada por Moreno *et al.* (1990). Posteriormente, con los mismos reactores se investigó el efecto de la remoción de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> del biogás y su desorción del agua del reactor sobre la digestión anaerobia, para lo cual se empleó una columna de lavado de gas con una solución de NaOH-Fenofaleína. El experimento se realizó en el reactor UASB-1, mientras que el UASB-2 solo fue utilizado como testigo (Rodríguez, 1993).

##### **7.4.1 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1**

En este reactor, se buscó incrementar la remoción de DQO, mediante la adición del ion magnesio y algunos micronutrientes (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mo<sup>6+</sup> y Fe<sup>2+</sup>) así como con la adición de sulfatos para favorecer la sulfatorreducción. El parámetro utilizado para determinar la estabilidad del proceso fue la relación de alcalinidades ( $\alpha$ ). La Tabla 7.13 resume las condiciones de operación a lo largo de todas las etapas experimentales.

##### **Etapa 1 (días 1-9)**

En una etapa anterior, el reactor había tenido algunas fugas en el sistema de lavado y recirculado de gas, lo que originó una acidificación parcial. Para retornar a las condiciones de estabilidad se realizó lo siguiente: el primer día de operación el reactor fue alimentado a un TRH de 3.4 días con vinazas diluidas al 20% y neutralizadas con 4 g NaHCO<sub>3</sub>/l; el segundo día se introdujo el sistema de lavado con NaOH y recirculado de gas y, a partir de aquí, en función de la relación de alcalinidades, la concentración de vinaza fue modificada, como se muestra en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 1).

Días	% Vinaza	g DQO/l	TRH (días)	kg DQO/ m <sup>3</sup> d	g NaHCO <sub>3</sub> /l	pH entrada
1-2	20	16.8	3.81	4.4	4	6.3
3-5	40	NA	NA	NA	4	5.9
6-7	80	58.8	3.34	17.6	4	5.1
8-9	100	75.8	3.29	23.0	4	4.9

NA = No Analizado

### Etapa 2 (días 10-60)

En este período, el reactor se alimentó con vinazas sin diluir a un TRH promedio de 3.44 días y la alcalinidad externa (NaHCO<sub>3</sub>) fue eliminada gradualmente, como se indica en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 2).

Días	% Vinaza	g DQO/l	TRH (días)	kg DQO/ m <sup>3</sup> d	g NaHCO <sub>3</sub> /l	pH entrada
10	100	76.9	3.66	21.4	3	4.9
11-13	100	77.4	3.56	21.7	2	4.5
14-17	100	74.9	3.28	22.8	1	4.2
18-60	100	76.2	3.31	23.0	0	4.0

### Etapa 3 (días 61-88)

Para provocar un efecto de antagonismo entre los cationes de potasio y magnesio, a partir del día 61, se adicionaron 500 mg/l de carbonato de magnesio a la alimentación de vinazas sin diluir.

Alrededor del día 82 se detectó una fuga en el sistema de lavado de biogás, debido a lo cual el gas fue recirculado hacia el reactor. Esto provocó que el reactor comenzara a acidificarse con lo que perdió su estabilidad.

#### Etapa 4 (días 89-108)

Debido a la poca solubilidad del carbonato de magnesio se decidió cambiar la fuente de magnesio a cloruro de magnesio (217 mg/l). Esta sal fue adicionada a las vinazas a partir del día 89. Sin embargo, el estado acidificado del reactor, debido a la fuga en el sistema de lavado y de recirculación de biogás en la etapa anterior, no permitió observar el efecto del cloruro de magnesio.

#### Etapa 5 (días 109-168)

Para retornar a las condiciones de estabilidad del reactor se eliminó el cloruro de magnesio de la alimentación y diferentes cantidades de alcalinidad externa ( $\text{NaHCO}_3$ ) fueron adicionadas, a partir del día 109, como se indica en la Tabla 7.4. El día 110 se redujo la concentración de vinazas al 70%, la cual ya no fue modificada en las etapas posteriores.

Tabla 7.4 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 5).

Días	% Vinaza	g DQO/l	TRH (días)	kg DQO/ m <sup>3</sup> d	g $\text{NaHCO}_3$ /l	pH entrada
109-145	70	62.0	3.64	17.0	3	4.6
146-152	70	60.7	3.37	18.0	2	4.3
153-168	70	62.8	3.34	18.8	1	4.0

#### Etapa 6 (días 169-188)

Cuando el reactor alcanzó un periodo estable, nuevamente se inició una suplementación de cloruro de magnesio (1 g/l). Esta adición sólo se realizó durante 10 días, ya que el reactor tendía a acidificarse, por lo que se procedió a incrementar la cantidad de  $\text{NaHCO}_3$  agregada en la alimentación (día 179; Tabla 7.5). A partir del día 183 se eliminó la adición de cloruro de magnesio de la alimentación.



Tabla 7.5 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 6).

Días	% Vinaza	g DQO/l	TRH (días)	kg DQO/ m <sup>3</sup> d	g NaHCO <sub>3</sub> /l	pH entrada
169-178	70	64.8	3.60	17.9	1	4.1
179-181	70	64.3	3.63	17.7	2	4.1
182-188	70	62.4	3.72	16.3	3	4.5

### Etapa 7 (días 189-225)

En este período se inició la adición de los micronutrientes (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Mo<sup>6+</sup>) que no están presentes en las vinazas y que son esenciales para las bacterias. La concentración de estos metales traza se realizó de acuerdo a lo recomendado por Lester (1987) basado en la concentración de biomasa presente en el reactor (31.2 g SSV/l).

Debido a que no se observó ningún efecto en el comportamiento del reactor, la cantidad de micronutrientes suplementada se incrementó (día 213) a 18.5 mg/l de Co<sup>2+</sup>, a 28 mg/l de Ni<sup>2+</sup> mientras que la cantidad de molibdeno no se modificó (Tabla 7.6). Al mismo tiempo la alcalinidad externa suplementada fue reducida como se muestra en la Tabla 7.7.

Tabla 7.6 Concentración de micronutrientes adicionados en la alimentación del reactor UASB-1 (etapa 7).

Micronutrientes	Concentración	
	Días 189-212	Días 213-225
Cobalto	3.5 Mg/l	18.5 mg/l
Níquel	5.5 Mg/l	28.0 mg/l
Molibdeno	0.2 mg/l	0.2 mg/l

Tabla 7.7 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 7).

Días	% Vinaza	g DQO/l	TRH (días)	kg DQO/ m <sup>3</sup> d	g NaHCO <sub>3</sub> /l	pH entrada
189-191	70	59.7	3.48	17.2	3	4.6
192-196	70	59.2	3.42	17.4	2	4.2
197-211	70	60.4	3.44	17.6	1	4.0
212-225	70	58.0	3.30	17.6	0	3.9

#### Etapa 8 (días 226-257)

Se ha reportado que, durante el tratamiento anaerobio de vinazas los sulfatos son removidos entre un 70-85% (Moreno *et al.*, 1990) y que el ácido propiónico está presente (Boris *et al.*, 1988; Vlissidis y Zouboulis, 1993; Wiegant *et al.*, 1985). El reactor UASB-1 fue alimentado desde la primera etapa a cargas orgánicas cercanas a 20 kg DQO/m<sup>3</sup> d, debido a lo cual se presentó una acumulación de ácido propiónico. Para estimular su degradación mediante la sulfatorreducción biológica, se adicionaron 1.3 g/l de sulfato de magnesio y los micronutrientes mencionados en la etapa anterior (Tabla 7.6).

#### Etapa 9 (días 258-325)

Desde la etapa 1 y hasta el final de la 8, el reactor había sido alimentado con vinazas que provenían del ingenio "Alianza Popular". A partir de esta etapa se alimentaron vinazas que fueron recolectadas en el ingenio "El Potrero". Esta agua residual mostró una mayor concentración de DQO (Tabla 7.1) por lo que debió ser diluida al 60% para mantener la carga orgánica. La concentración de sulfato de magnesio suplementada a la alimentación se incrementó a 2.6 g/l y se continuó con la adición de Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Mo<sup>6+</sup>. La Tabla 7.8 muestra las condiciones de alimentación del reactor en este periodo.

Tabla 7.8 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 9).

Días	% Vinaza	g DQO/l	TRH (días)	kg DQO/ m <sup>3</sup> d	g NaHCO <sub>3</sub> /l	pH entrada
258-271	60	61.6	3.60	17.1	0	4.5
272-302	60	60.4	3.59	16.8	3	5.2
303-309	60	63.5	3.35	18.9	1.5	4.7
310-317	60	63.5	3.41	18.5	0.5	4.6
318-325	60	64.9	3.64	17.7	0	4.5

#### Etapa 10 (días 326-376)

Como no se observó ninguna remoción del ácido propiónico presente en el reactor, la concentración de sulfato de magnesio se incrementó a 6 g/l y se continuó con la adición de los micronutrientes.

#### Etapa 11 (días 377-477)

Al no observarse una reducción en la concentración de AGV's ni un incremento en la remoción de DQO en el reactor, en este período se suspendió la adición de la sal de magnesio, de los micronutrientes metálicos y la concentración de la vinaza se mantuvo al 60%. Del día 454 al 477 la vinaza fue alcalinizada como se muestra en la Tabla 7.9.

Tabla 7.9 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 11).

Días	% Vinaza	g DQO/l	TRH (días)	kg DQO/ m <sup>3</sup> d	g NaHCO <sub>3</sub> /l	PH entrada
377-453	60	68.4	3.30	20.7	0	4.4
454-472	60	68.6	3.29	20.8	3	5.0
473-477	60	68.4	3.33	20.5	0	4.4

### Etapa 12 (días 478-524)

A partir del día 478 el reactor fue alimentado con otro lote de vinaza que provenía del mismo ingenio, "El Potrero". Sin embargo, esta agua residual presentó una mayor concentración de DQO, por lo que se diluyó al 50%, obteniéndose una carga orgánica de 18.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d.

### Etapa 13 (días 525-675)

El día 525 la concentración de vinaza se incrementó al 75%, con lo que se obtuvo una carga orgánica de 27.2 kg DQO/m<sup>3</sup> d. Bajo estas condiciones los niveles de ácidos grasos volátiles en el reactor se incrementaron por lo que fue necesario adicionar alcalinidad extra al sistema, como se muestra en la Tabla 7.10.

Tabla 7.10 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 13).

Días	% Vinaza	g DQO/l	TRH (días)	kg DQO/ m <sup>3</sup> d	g NaHCO <sub>3</sub> /l	pH entrada
525-537	75	NA	NA	NA	0	4.4
538	75	NA	NA	NA	1	4.5
539-559	75	90.8	3.45	26.3	4	5.1
560-565	75	97.1	3.51	27.7	2	4.8
566-602	75	97.0	3.51	27.7	0	4.4
603-614	75	90.5	3.41	26.6	4	5.1
615-617	75	92.1	3.70	24.9	2	4.8
618-623	75	98.7	3.57	27.6	1	4.5
624-636	75	98.1	3.58	27.4	0	4.4
637-650	75	92.8	3.35	27.7	3	4.9
651-670	75	92.8	3.71	25.0	1	4.5
671-675	75	98.4	3.68	26.7	0	4.4

NA = No Analizado

#### Etapa 14 (días 676-746)

Se ha reportado que la adición de Fe a los cultivos metanogénicos provoca la degradación de ácido acético (Hoban y van den Berg, 1979; Patel *et al.*, 1978). Por lo que, a partir del día 676 el reactor se alimentó a una carga orgánica de 26.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d y se agregaron 100 mg/l de Fe<sup>2+</sup> (Tabla 7.11).

Tabla 7.11 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 14).

Días	% Vinaza	g DQO/l	TRH (días)	kg DQO/ m <sup>3</sup> d	g NaHCO <sub>3</sub> /l	pH entrada
676-704	75	94.1	3.52	26.7	0	4.2
705-718	75	95.7	3.50	27.3	3	5.1
719-725	75	94.9	3.46	27.4	1	4.3
726-728	75	NA	NA	NA	3	5.1
729-741	75	94.1	4.00	23.2	1.5	4.7
742-746	75	92.5	3.74	24.7	0	4.2

NA = No Analizado

#### Etapa 15 (días 747-787)

Debido a que no se observó efecto alguno, se incrementó la concentración de Fe<sup>2+</sup> a 200 mg/l y además se adicionaron 10 mg/l de Co<sup>2+</sup>, 15 mg/l de Ni<sup>2+</sup> y 0.2 mg/l de Mo<sup>6+</sup> (día 747), Tabla 7.12.

Tabla 7.12 Condiciones de alimentación del reactor UASB-1 (etapa 15).

Días	% Vinaza	g DQO/l	TRH (días)	Kg DQO/ m <sup>3</sup> d	g NaHCO <sub>3</sub> /l	PH entrada
747-775	75	88.1	3.58	24.6	1.5	4.7
776-787	75	87.8	3.49	25.1	2	4.8

Un resumen de las condiciones de alimentación del Reactor UASB-1 se presenta en la Tabla 7.13.

Tabla 7.13 Resumen de las condiciones de alimentación del reactor UASB-1.

ETAPA	CARGA ORGÁNICA kg DQO/m <sup>3</sup> d	Q l/día	TRH DÍAS	CONDICIONES DE ALIMENTACION (Lavado de biogás con NaOH)	DÍAS DE OPERACIÓN
1	4.4 a 23			Incremento en la concentración de vinaza desde 20% hasta 100% (16.8-75.8 g DQO/l); introducción del sistema lavador de biogás con NaOH	1-9
2	22.2	0.666	3.44	Vinaza al 100% (76.3 g DQO/l)	10-60
3	22.9	0.692	3.32	Vinaza al 100% (76.2 g DQO/l) y carbonato de magnesio (500 mg/l)	61-88 <sup>(1)</sup>
4	22.0	0.676	3.40	Vinaza al 100% y cloruro de magnesio (217 mg/l)	89-108
5	17.9	0.666	3.44	Vinaza al 70% (61.8 g DQO/l)	109-168
6	17.5	0.628	3.66	Vinaza al 70% (63.8 g DQO/l) y cloruro de magnesio (1g/l)	169-188
7	17.4	0.674	3.41	Vinaza al 70% (59.4 g DQO/l) y micronutrientes Co <sup>2+</sup> (3.4 mg/l), Ni <sup>2+</sup> (5.5 mg/l), Mo <sup>6+</sup> (0.2 mg/l) Co <sup>2+</sup> (18.5 mg/l), Ni <sup>2+</sup> 28 mg/l), Mo <sup>6+</sup> (0.2 mg/l)	189-212 213-225
8	17.6	0.666	3.44	Vinaza al 70% (60.7 g DQO/l), micronutrientes Co <sup>2+</sup> (18.5 mg/l), Ni <sup>2+</sup> (28 mg/l) y Mo <sup>6+</sup> (0.2 mg/l) y sulfato de magnesio (1.3 g/l)	226-257
9	17.8	0.655	3.51	Vinaza al 60% (62.8 g DQO/l), cambio de procedencia de vinaza, micronutrientes Co <sup>2+</sup> (18.5 mg/l), Ni <sup>2+</sup> (28 mg/l) y Mo <sup>6+</sup> (0.2 mg/l) y sulfato de magnesio (2.6 g/l)	258-325
10	18.4	0.640	3.59	Vinaza al 60% (66.3 g DQO/l), micronutrientes Co <sup>2+</sup> (18.5 mg/l), Ni <sup>2+</sup> (28 mg/l) y Mo <sup>6+</sup> (0.2 mg/l) y sulfato de magnesio (6 g/l)	326-376
11	20.7	0.696	3.30	Vinaza al 60% (68.4 g DQO/l)	377-477
12	18.9	0.657	3.50	Vinaza al 50% (66.2 g DQO/l), cambio de lote de vinaza	478-524
13	26.7	0.647	3.55	Vinaza al 75% (94.8 g DQO/l)	525-675
14	25.8	0.631	3.64	Vinaza al 75% (94.2 g DQO/l) y Fe <sup>2+</sup> (100 mg/l)	676-746
15	24.8	0.651	3.53	Vinaza al 75% (87.9 g DQO/l) y Fe <sup>2+</sup> (200 mg/l), Co <sup>2+</sup> (10 mg/l), Ni <sup>2+</sup> (15 mg/l) y Mo <sup>6+</sup> (0.2 mg/l)	747-746

Notas: (1) Falla en el sistema de recirculación de biogás (día 82) e inicio de acidificación del reactor.  
Para los periodos con adición de alcalinidad externa referirse a las Tablas 7.2 a 7.12.

#### **7.4.2 Condiciones de alimentación del reactor UASB-2**

En este reactor se determinó a que carga orgánica, modificando la dilución de las vinazas, se presenta una acumulación de AGV's, principalmente de ácido propiónico. Para lograr lo anterior, el agua de alimentación fue preparada con diferentes cantidades de vinazas. Una vez obtenida la acumulación de los AGV's, se trató de inducir su remoción mediante la adición en conjunto de los siguientes micronutrientes: hierro, cobalto, níquel y molibdeno. El resumen de las condiciones de operación durante las etapas experimentales se presenta en la Tabla 7.19.

##### **Etapas 1 (días 1-17)**

En un trabajo experimental anterior, el reactor fue sometido a un choque térmico involuntario por aproximadamente 12 horas. Esto provocó que la temperatura alcanzara los 50°C y que la estabilidad del proceso se perdiera. Para retornar a las condiciones estables, el reactor se alimentó con vinaza diluida al 20% (15.41 g/l DQO) y neutralizadas, a un TRH de 3.53 días y a una carga orgánica de 4.3 kg DQO/m<sup>3</sup> día (Espinosa y Noyola, 1992). Cabe mencionar que esta etapa sola representa la parte final del período estable después del choque térmico.

##### **Etapas 2 (días 18-51)**

A partir del día 18 se instaló el sistema de lavado y recirculado de gas del reactor. La dilución de la vinaza (20%; 18.31 g DQO/l) fue mantenida y alimentada a un TRH de 3.25 días, con lo que la carga orgánica aplicada fue de 5.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d.

##### **Etapas 3 (días 52-94)**

En esta etapa, el reactor fue alimentado con vinazas diluida al 50% (37.9 g DQO/l), a una carga orgánica de 10.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d y un TRH de 3.54 días.

##### **Etapas 4 (días 95-114)**

Un nuevo incremento en la concentración de vinaza al 60% (49.1 g DQO/l) fue aplicado, con lo que el proceso se alimentó a 15.1 kg DQO/m<sup>3</sup> d y un TRH de 3.24 días.

### Etapa 5 (días 115-265)

Cuando el reactor fue alimentado a cargas orgánicas inferiores a 15 kg DQO/m<sup>3</sup> d no fue necesario suplementar alcalinidad externa (NaHCO<sub>3</sub>). Sin embargo, cuando se alimentó a una carga orgánica de 17.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d con vinazas al 70% y un TRH de 3.53 días, fue necesario adicionar diferentes cantidades de alcalinidad como se muestra en la Tabla 7.14.

Tabla 7.14 Condiciones de alimentación del reactor UASB-2 (etapa 5).

Días	% Vinaza	g DQO/l	TRH (días)	kg DQO/ m <sup>3</sup> d	g NaHCO <sub>3</sub> /l	pH entrada
115-120	70	62.4	3.52	17.7	0	4.0
121-143	70	62.5	3.51	17.8	3	4.4
144-153	70	61.5	3.68	16.7	2	4.3
154-175	70	63.1	3.20	19.7	1	4.2
176-226	70	60.9	3.78	16.1	0	4.1
227-235	70	58.8	3.72	15.8	2	4.3
236-255	70	62.0	3.50	17.7	1	4.2
256-265	70	58.1	3.33	17.4	0	4.1

### Etapa 6 (días 266-345)

Las vinazas recolectadas de la fabrica de alcohol del ingenio "El Potrero" presentaron una mayor cantidad de DQO (Tabla 7.1) por lo que debieron ser diluidas al 60% v/v para mantener la carga orgánica. Además, a partir del día 282, se inició una adición de alcalinidad externa como se muestra en la Tabla 7.15.



Tabla 7.15 Condiciones de alimentación del reactor UASB-2 (etapa 6).

Días	% Vinaza	g DQO/l	TRH (días)	kg DQO/ m <sup>3</sup> d	g NaHCO <sub>3</sub> /l	pH entrada
266-281	60	62.4	3.64	17.1	0	4.5
282-331	60	62.8	3.22	19.5	3	5.5
332-338	60	66.3	3.31	20.0	2	5.2
339-345	60	64.4	3.40	18.9	2	4.9

#### Etapa 7 (días 346-485)

A partir de que el reactor fue alimentado a 17.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d (etapa 5) se detectó una acumulación de AGV's. El ácido propiónico contribuyó a esta acumulación con el 76%. Para provocar la degradación de este ácido, se adicionó Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Mo<sup>6+</sup> (Tabla 7.16) según lo recomendado por Weiland y Rozzi (1991). Por otro lado, el día 427, el sistema de lavado de gas, que hasta entonces había sido operado por lotes (la solución reducida (Fe<sup>2+</sup>) era intercambiada por una solución oxidada (Fe<sup>3+</sup>) una vez al día), fue sustituido por un lavador, donde el intercambio de soluciones no era necesario ya que la regeneración se hacía en continuo (Figura 7.2). Las condiciones de alimentación del reactor en esta etapa son mostradas en la Tabla 7.17.

Tabla 7.16 Concentración de micronutrientes adicionados en la alimentación del reactor UASB-2 (etapa 7).

Micronutrientes	Concentración
Hierro	100 mg/l
Cobalto	15 mg/l
Níquel	10 mg/l
Molibdeno	0.2 mg/l

Tabla 7.17 Condiciones de alimentación del reactor UASB-2 (etapa 7).

Días	% Vinaza	g DQO/l	TRH (días)	kg DQO/ m <sup>3</sup> d	g NaHCO <sub>3</sub> /l	pH entrada
346-367	60	68.0	3.14	21.6	0	4.2
368-387	60	69.1	3.07	22.5	0.5	4.6
388-463	60	69.2	3.23	21.4	0	4.2
464-482	60	69.9	3.09	22.6	0.5	4.8
483-485	60	69.2	3.15	21.9	0	4.2

#### Etapa 8 (días 486-533)

En esta etapa el reactor se alimentó con vinazas diluidas al 50% (66.1 g/l DQO) debido a que se alimentó con un lote diferente de vinaza, el cual presentó una mayor concentración de DQO. Se continuó con la adición de los micronutrientes (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mo<sup>6+</sup> y Fe<sup>2+</sup>).

#### Etapa 9 (días 534-681)

A partir del día 534, la concentración de vinaza fue elevada al 75% y se complementó con los micronutrientes mencionados. El día 547 se inició una adición de alcalinidad externa al sistema como se muestra en la Tabla 7.18. La Tabla 7.19, presenta un resumen de las condiciones de alimentación por etapa del reactor UASB-2.

Tabla 7.18 Condiciones de alimentación del reactor UASB-2 (etapa 9).

Días	% Vinaza	g DQO/l	TRH (días)	kg DQO/ m <sup>3</sup> d	g NaHCO <sub>3</sub> /l	pH entrada
534-546	75	94.1	3.55	26.5	0	4.2
547	75	95.2	3.64	26.1	1	4.5
548	75	96.1	3.66	26.2	3	4.8
549-617	75	93.1	3.55	26.2	2	4.6
618-647	75	94.5	3.64	25.9	1	4.4
648-654	75	94.4	3.63	26.1	3	4.8
655-665	75	98.5	3.56	26.4	1.5	4.5
666-681	75	93.8	3.52	26.4	0	4.2

Tabla 7.19 Resumen de las condiciones de alimentación del reactor UASB-2.

ETAPA	CARGA ORGÁNICA kg DQO/m <sup>3</sup> d	Q l/día	TRH DÍAS	CONDICIONES DE ALIMENTACION (Lavado de biogás con Fe-EDTA)	DÍAS DE OPERACIÓN
1	4.3	0.651	3.53	Vinaza al 20% (15.4 g DQO/l)	1-17
2	5.6	0.707	3.25	Vinaza al 20% (18.3 g DQO/l), sistema lavador de gas Fe/EDTA	18-51
3	10.6	0.649	3.54	Vinaza al 50% (37.8 g DQO/l)	52-94
4	15.1	0.709	3.24	Vinaza al 60% (49.1 g DQO/l)	95-114
5	17.3	0.651	3.53	Vinaza al 70% (61.1 g DQO/l)	115-265 <sup>(1)</sup>
6	18.8	0.678	3.39	Vinaza al 60% (63.9 g DQO/l), cambio de procedencia de vinaza	266-345
7	22.0	0.732	3.14	Vinaza al 60% (69 g DQO/l) y micronutrientes Fe <sup>2+</sup> (100 mg/l), Co <sup>2+</sup> (10 mg/l), Ni <sup>2+</sup> (15 mg/l) y Mo <sup>6+</sup> (0.2 mg/l)	346-485 <sup>(2)</sup>
8	19.4	0.676	3.40	Vinaza al 50% (66.1 g DQO/l), cambio de lote de vinaza; micronutrientes Fe <sup>2+</sup> (100 mg/l), Co <sup>2+</sup> (10 mg/l), Ni <sup>2+</sup> (15 mg/l) y Mo <sup>6+</sup> (0.2 mg/l)	486-533
9	26.7	0.653	3.52	Vinaza al 75% (94.3 g DQO/l), micronutrientes Fe <sup>2+</sup> (100 mg/l), Co <sup>2+</sup> (10 mg/l), Ni <sup>2+</sup> (15 mg/l) y Mo <sup>6+</sup> (0.2 mg/l)	534-681 <sup>(3)</sup>

Notas: (1) Tendencia a la acidificación y adición de alcalinidad (día 121).

(2) Sistema de lavado de gas en continuo (día 427) en sustitución al lavador por lote.

(3) Tendencia a la acidificación y adición de alcalinidad (día 547).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La presentación de resultados y su discusión se dividió en tres subcapítulos. En el primero se discuten las posibles causas de la acumulación de los AGV's y se evalúa el efecto de la suplementación de los micronutrientes  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$  en su degradación. A continuación, se determina el efecto de la desorción de  $\text{H}_2\text{S}$  sobre los niveles de sulfuros en el reactor y sobre la inhibición en la degradación de los AGV's. Finalmente, se discute la efectividad de la relación de alcalinidades como parámetro de control del funcionamiento de los reactores anaerobios.

La discusión de los resultados se realiza comparando el promedio de los datos obtenidos en cada tratamiento aplicado (etapa). El promedio, la desviación estándar, el número de datos y el coeficiente de variabilidad de los parámetros determinados en cada periodo estable de los reactores UASB 1 y 2, son mostrados en las tablas ubicadas en los anexos 1 y 2, respectivamente. Las figuras correspondientes a cada reactor también están incluidas en los mencionados anexos.

Por otro lado, se llevó a cabo un análisis de varianza con la prueba LSD (Least-Significant Difference) a un nivel de significancia del 95%, con el objetivo de determinar si la diferencia observada, al comparar los tratamientos, era significativa. Los resultados de este análisis de varianza son mostrados en el anexo 3.

### **8.1 Acumulación de ácidos grasos volátiles y el efecto de la suplementación de los micronutrientes $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Mo}^{6+}$ en su degradación**

#### 8.1.1 Influencia de la carga orgánica

Con objeto de determinar la carga orgánica que provoca una acumulación de AGV's, el reactor UASB-2 fue alimentado durante las etapas 2, 3, 4, 5 y 6 a cargas orgánicas de 5.6, 10.6, 15.1, 17.3 y 18.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d con diluciones de vinaza del 20% (18.3 g DQO/l), 50% (37.8 gDQO/l), 60% (49.1 g DQO/l), 70% (61.1 g DQO/l) y 80% (63.9 g DQO/l). Durante estas etapas se siguió de cerca la variación en la concentración de AGV's en el efluente (Tabla 1a, 1b; Anexo 2).

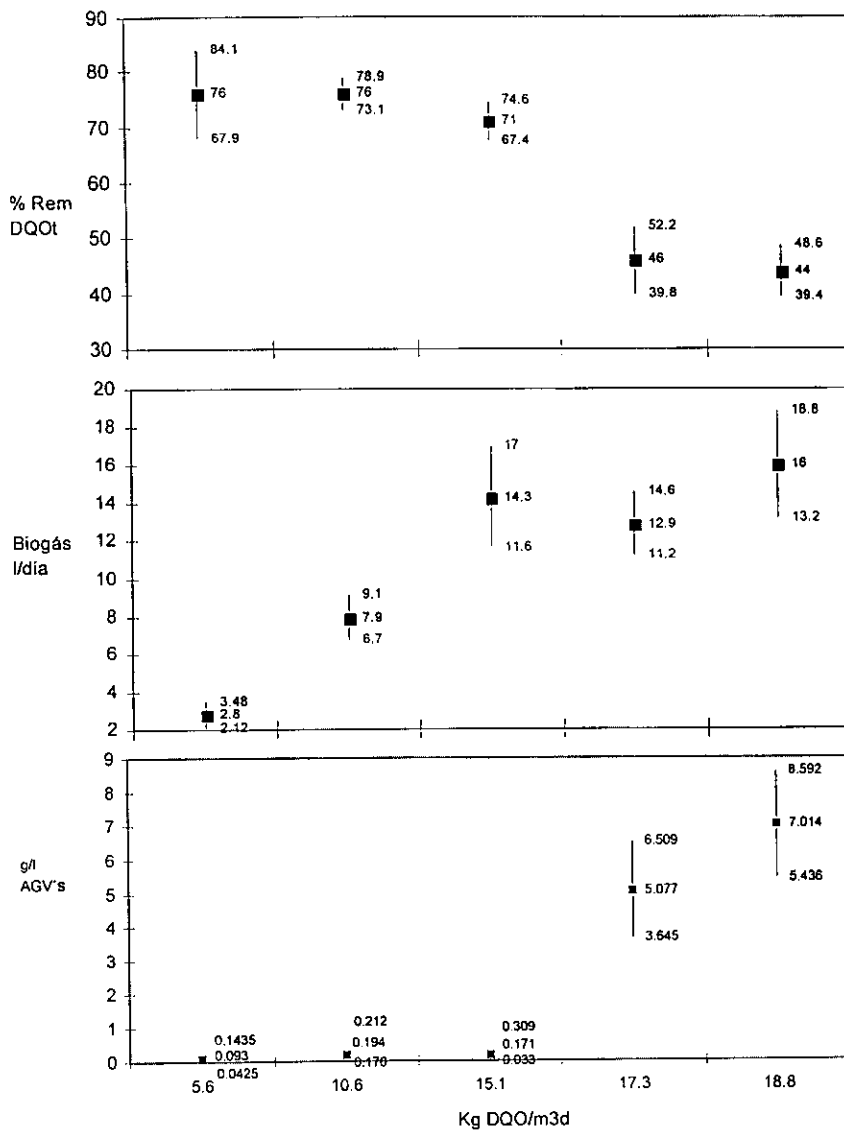


Figura 8.1 Influencia de la carga orgánica en el comportamiento del reactor UASB-2, de las etapas 2 a la 6 (etapa, carga orgánica en kg DQO/m<sup>3</sup> d, concentración de vinazas en g DQO/l: etapa 2: 5.6, 18.3; etapa 3: 10.6, 37.8; etapa 4: 15.1, 49.1; etapa 5: 17.3, 61.1; etapa 6: 18.8, 63.9).

Durante este período, se observó que cuando el reactor fue alimentado a cargas orgánicas inferiores a 15 kg DQO/m<sup>3</sup> d (etapas 2, 3 y 4), se alcanzaron remociones de DQO entre 71 y 76%, con una relación de alcalinidades entre 0.22 y 0.25 (Figura 8.1; Tablas 1a y 1b, Figuras 6, 7 y 10; Anexo 2). Con estas cargas orgánicas se detectaron como promedios máximos, 152 mg/l de ácido acético y 42 mg/l de propiónico (etapa 3) en el efluente del reactor (Figura 8.2; Tabla 1a, Figuras 1 y 2; Anexo 2).

Por su parte, en la etapa 4, el biogás alcanzó una producción de hasta 14.3 l/día con un 50% de metano y un rendimiento de 0.21 litros de CH<sub>4</sub>/g DQO removida (Tabla 1b; Anexo 2). Sin embargo, cuando el reactor UASB-2 fue alimentado con vinazas diluidas al 70% (DQO: 61.1 g/l) y al 60% (DQO: 63.9 g/l) a cargas orgánicas de 17.3 y 18.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d (etapas 5 y 6), se alcanzó una concentración de 5 y 7 g/l de AGV's (Figura 8.1; Tabla 1b, Figuras 1-4; Anexo 2), principalmente como propiónico. Este fenómeno también ha sido observado en procesos anaerobios alimentados con vinazas diluidas a 35 y 60 g DQO/l (Sánchez Riera *et al.*, 1985; Vlissidis y Zouboulis, 1993) o cuando se aplicaron cargas orgánicas entre 14 y 30 kg DQO/m<sup>3</sup> d (Bories *et al.*, 1988; Souza *et al.*, 1991), tanto a temperaturas de operación mesófilas, de 20-24 °C (Sánchez Riera *et al.*, 1985) como a termófilas, de 50-55 °C (Souza *et al.*, 1991; Vlissidis y Zouboulis, 1993; Wiegant *et al.*, 1985). Por otro lado, Vlissidis y Zouboulis (1993) y Tielbaard (1992) reportaron una acumulación de hasta 10 g/l de AGV's, en reactores alimentados con vinazas a diferentes cargas orgánicas, sin que la estabilidad se afectara. Sin embargo, otros autores reportaron procesos con baja estabilidad a concentraciones inferiores de AGV's (Callander y Barford, 1983c; Sánchez Riera *et al.*, 1985 y Wiegant *et al.*, 1985).

Las concentraciones de AGV's detectadas en las etapas 5 y 6 del reactor UASB-2 fueron 0.8 y 1.1 g/l de ácido acético, 4.1 y 5.3 g/l de propiónico, 85 y 44 mg/l de n-butírico, 27 y 182 mg/l de iso-valérico y 63 y 365 mg/l de n-valérico (Figura 8.2; Tabla 1b; Anexo 2). Como se puede observar, el ácido predominante fue el propiónico, lo cual está de acuerdo con lo reportado por Bories *et al.* (1988), Sánchez Riera *et al.* (1985), Souza *et al.* (1991) y Weigant *et al.* (1985). En términos de aportación, este ácido contribuyó con un 22.3% a la DQO total y con el 23.7% a la DQO soluble del efluente; como resultado, la eficiencia de remoción de DQO se redujo a un 44-46% mientras que la producción de biogás se quedó en 12.9 l/día, (Figura 8.1; etapa 6, Tabla 1b, Figuras 6, 7, 9; Anexo 2). En este sentido, Souza *et al.* (1991) encontraron que a 15 kg DQO/m<sup>3</sup> d, la producción de gas y las eficiencias de remoción de DQO decrecieron, debido al mismo fenómeno. Por otro lado, en un reactor UASB alimentado con vinazas de melazas a una DQO de 41.6 y 53.6 g/l, las eficiencias de remoción de DQO fueron del 69 al 72%, cuando se

aplicaron cargas orgánicas de 2.45 hasta 23.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d (Sánchez Riera *et al.*, 1985). En un filtro anaerobio alimentado con vinazas a una DQO de 40 g/l (4.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d) y 60 g/l (6.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d), se alcanzó un 62% en remoción de DQO. Sin embargo, con 80 g/l de DQO (8.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d) ésta decreció hasta un 50% (Silverio *et al.*, 1986).

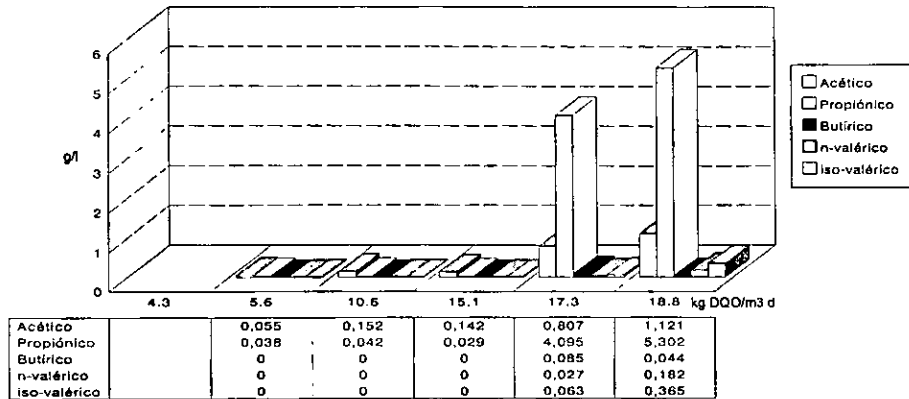


Figura 8.2 Influencia de la carga orgánica en la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV's) en el reactor UASB-2, de las etapas 2 a la 6 (etapa, carga orgánica en kg DQO/m<sup>3</sup> d, concentración de vinazas en g DQO/l: **etapa 2:** 5.6, 18.3; **etapa 3:** 10.6, 37.8; **etapa 4:** 15.1, 49.1; **etapa 5:** 17.3, 61.1; **etapa 6:** 18.8, 63.9).

Por otro lado, la relación de alcalinidades en el efluente se incrementó hasta 0.48 debido a la acumulación de los AGV's (etapa 6, Tabla 1b, Figura 10; Anexo 2). El 52% de la alcalinidad de los AGV's, diferencia entre la alcalinidad determinada a pH 5.75 y a 4.3 (6804 mg CaCO<sub>3</sub>/l) fue debida a los 5.3 g/l de ácido propiónico acumulados.

Por su parte, el análisis estadístico mostró que la dilución de las vinazas afectó los niveles de AGV's y los de remoción de DQO. Se determinó una diferencia significativa en estos parámetros (Análisis 5, 7, 8; Anexo 3), cuando el reactor UASB-2 fue alimentado con vinazas diluidas a una DQO de 49.1 g/l (carga orgánica de 15.1 kg DQO/m<sup>3</sup> d; etapa 4) y cuando se hizo con una alimentación a 61.1 g DQO/l (17.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d; etapa 5). Así mismo, entre esta última condición y 63.9 g DQO/l (18.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d; etapa 6) se detectó una diferencia significativa en

los valores de la relación de alcalinidades y las concentraciones de acético y propiónico (Análisis 7 y 8; Anexo 3).

El incremento de la carga orgánica, vía la reducción de la dilución de las vinazas, provocó una acumulación de AGV's (principalmente de ácido propiónico), una disminución en la eficiencia de remoción de materia orgánica y redujo la estabilidad del reactor, medida a través de la relación de alcalinidades (Figuras 8.1 y 8.2; Conclusión No. 1). El origen de lo anterior podría estar relacionado con una reducción en la actividad microbiana, aspecto que será tratado en el inciso 8.1.4.

Está claro que las características de las vinazas contribuyen a la acumulación de AGV's, ya que se dejó de diluir un 25% el potasio y un 41% los sulfatos, aspectos que serán abordados en el inciso 8.1.2 y en el subcapítulo 8.2. Por otro lado, también se diluyeron en menor medida los componentes no biodegradables como los polifenoles, las melaninas y los compuestos caramelizados presentes en la vinaza (Conclusión No.3) y reportados como inhibitorios por Vlissidis y Zouboulis (1993) y Tielbaard (1992), respectivamente.

Una nutrición inadecuada de las bacterias anaerobias podría contribuir de manera importante a la acumulación de AGV's, que -en el caso de propiónico- podría originarse en una inhibición de la actividad de las metanógenas hidrogenófilas. Esto podría ser atribuido principalmente a la carencia de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$  en las vinazas (Tabla 7.1, capítulo 7), aunque al parecer esta carencia solamente afectó al reactor cuando fue alimentado con vinazas con una DQO de 61.1 g DQO/l o superior y a cargas orgánicas por arriba de 15 kg DQO/m<sup>3</sup> d (Conclusión No. 3). En este sentido, se ha reportado que la cantidad de micronutrientes en el agua residual a tratar puede ser la adecuada o la mínima para mantener el proceso de tratamiento a una eficiencia aceptable bajo ciertas condiciones de operación. Sin embargo, después de un incremento en la cantidad de sustrato, el nivel de micronutrientes puede no ser suficiente para la nueva concentración de biomasa en el reactor (Goodwin *et al.*, 1990; Murray y van den Berg, 1981).

Con base en otros resultados y después de haber determinado a que carga orgánica se presentó una acumulación de AGV's, se procedió a investigar el efecto de los micronutrientes metálicos. En la etapa 7, el reactor UASB-2 fue alimentado con vinazas diluidas a una DQO de 69 g/l, a la cual se le adicionaron 100 mg/l de  $\text{Fe}^{2+}$ , 15 mg/l de  $\text{Ni}^{2+}$ , 10 mg/l de  $\text{Co}^{2+}$  y 0.2 mg/l de  $\text{Mo}^{6+}$ , con una carga orgánica aplicada de 22 kg DQO/m<sup>3</sup> d. El efecto de la adición de los micronutrientes metálicos sobre la remoción de AGV's será analizado en el inciso 8.1.3.



### 8.1.2 Influencia de los metales alcalinóterreos

La concentración de potasio en la alimentación del reactor UASB-2 se incrementó de 1439 mg/l (etapa 2) a 7844 mg/l (etapa 5) al reducir la dilución de las vinazas de 20% (18.3 g DQO/l) a 70% (61.1 g DQO/l) y decreció a 4593 mg/l, al cambiar el lote de vinazas en la etapa 6 (Tabla 4; Anexo 2). De acuerdo con McCarty (1964) estas concentraciones se clasificarían entre moderada (2500-4500 mg/l) y fuertemente inhibitorias (12000 mg/l) de la actividad metanógena. Por su parte, otros cationes fueron determinados en concentraciones, que según el mismo autor, se clasificarían como moderadamente inhibitorias para el calcio (2500-4500 mg/l), el magnesio entre estimulante (75-150 mg/l) y moderadamente inhibitorio (1000-1500 mg/l) y el sodio como estimulante (100-200 mg/l) de la misma actividad (Tabla 4; Anexo 2).

El potasio en el lodo fue determinado principalmente en forma orgánica (Tabla 5; Anexo 2) y se excluyeron las formas intercambiables y absorbidas, ya que en la metodología de extracción se utilizan reactivos que contienen potasio ( $\text{KNO}_3$  y KF), lo que modificó la concentración determinada. Al incrementar la concentración de vinazas en la alimentación del reactor, el contenido de potasio ligado a la materia orgánica en el lodo se elevó de 32 a 323 mg/g SST, y disminuyó a 121 mg/g SST al cambiar el lote de vinazas (Tabla 5; Anexo 2), el cual contenía 4.6 g/l de potasio (etapa 6), concentración que es inferior a los 7.8 g/l detectados en la etapa anterior (Tabla 4; Anexo 2).

Las bacterias metanógenas contienen en el citoplasma niveles de potasio que varían entre 7.8 mg/l y 46.8 mg/l (200 y 1225 mM, estas concentraciones se determinaron en un volumen de agua intracelular de 1.0 a 1.8  $\mu\text{l}/\text{mg}$  de peso seco de células; Jarrel *et al.*, 1984), lo cual es resultado de una acumulación electrogénica (Sprott *et al.*, 1985). Investigadores como Ilangovan y Noyola (1993), Sánchez Riera *et al.* (1985) y Wiegant *et al.* (1985) han reportado que las concentraciones de potasio y calcio determinadas en las vinazas pueden inhibir la actividad metanógena del lodo. En este sentido, Kugelman y Chin (1971) encontraron que 5.9 y 11.8 g/l de potasio redujo la producción de metano en un 50 y 80%, respectivamente, en experimentos realizados con ácido acético como sustrato. Al parecer, el catión  $\text{K}^+$  desplaza a los nutrientes traza metálicos de los sitios cargados negativamente en los componentes orgánicos e inorgánicos del lodo, con lo que se reduciría la biodisponibilidad de los iones metálicos al realizarse su lavado de la biomasa (Ilangovan y Noyola, 1993).

En el presente estudio, para intentar reducir el efecto inhibitor del potasio presente en las vinazas, se le adicionaron diferentes concentraciones de magnesio a la alimentación del reactor UASB-1, con el objetivo de provocar una reacción de antagonismo entre los elementos y así propiciar una mayor eficiencia en el reactor. Antes de iniciar la adición de magnesio, este reactor al ser alimentado durante la etapa 2 con vinaza sin diluir (DQO: 76.3 g/l y K: 7.8 g/l) a una carga orgánica de 22.2 kg DQO/m<sup>3</sup> d, mostró una acumulación de 6.5 g/l de AGV's (5.4 g/l de ácido propiónico), una remoción del 60% de la DQO total, una relación de alcalinidades de 0.42 y una producción de gas de 19.6 l/día con un 75% de metano (etapa 2, Figura 8.3; Tabla 1a; Anexo 1). Como fuente de iones magnesio, se adicionaron a la alimentación del reactor 500 mg/l de MgCO<sub>3</sub> (etapa 3), 0.217 mg/l de MgCl<sub>2</sub> (etapa 4) y 1 g/l de MgCl<sub>2</sub> (etapa 6). La última concentración de magnesio se adicionó con vinaza diluida al 70% (61.8 g DQO/l, etapa 5) con una acumulación de ácido propiónico de 3.2 g/l (Figura 8.3). Estas adiciones no reflejaron mejoría alguna en el comportamiento del reactor, ya que las remociones de DQO, las concentraciones de AGV's y las actividades metanógenas, no fueron afectadas de manera importante (Figura 8.3; Figuras 1 a 4, 6, 7 y 10, Tabla 2; Anexo 1) e incluso la suplementación del MgCl<sub>2</sub> (etapas 4 y 6) provocó una ligera acidificación del sistema (Figura 10; Anexo 1). Al realizar una comparación estadística entre las concentraciones de ácido acético y de propiónico de las etapas 2 y 3, se encontró que la diferencia no fue significativa así como tampoco se presentó en la remoción de DQO soluble y en la producción de biogás (Análisis 1-2 y 4-5; Anexo 3). Los datos de las etapas 4 y 6 no se analizaron estadísticamente debido a que en estas el reactor presentó una ligera acidificación.

Sistemáticamente, una mayor concentración de potasio se detectó en el efluente de ambos reactores (Tablas 4; Anexos 1 y 2). No se tiene una explicación fundada para este comportamiento, pero podría deberse a interferencias en la lectura del espectrofotómetro o por algún otro elemento o sustancia presente en las vinazas ya tratadas.

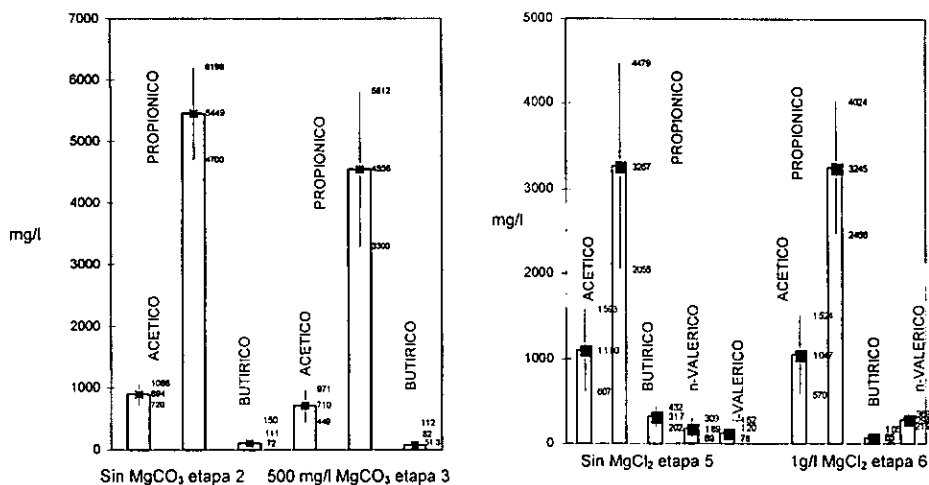


Figura 8.3 Efecto del carbonato de magnesio (etapas 2 y 3) y del cloruro de magnesio (etapas 5 y 6) en la degradación de los ácidos grasos volátiles en el reactor UASB-1.

La reacción de antagonismo, dependiente de la cantidad de potasio y magnesio en el medio, probablemente no fue favorecida por una insuficiente concentración de iones  $Mg^{2+}$  adicionados (0.13 g/l, etapa 3; 0.11 g/l, etapa 6). Además, como se muestra en la Tabla 8.1, Kugelman y Chin (1971) observaron la reacción de antagonismo hasta una concentración de 1.8 g/l de magnesio, la cual nunca se alcanzó aun considerando la cantidad de iones magnesio adicionados y presentes en la vinaza (0.9 g/l, etapa 6). Aunque también, como lo reportan estos investigadores y de acuerdo a las concentraciones de los cationes sodio y calcio en las vinazas, otras reacciones de sinergismo inhibitorio pudieron presentarse con el potasio (Tabla 4; Anexo 1). Con lo limitado de estos resultados, es necesario realizar investigaciones complementarias con diferentes concentraciones de potasio, incluyendo el efecto de otros cationes presentes en las vinazas.

Tabla 8.1 Relaciones de antagonismo en el reactor UASB-1 en las etapas 3 y 6.

Etapas	Potasio en el influente	Catión antagonista
Etapa 3	7.3 g/l	Mg <sup>2+</sup> 0.13 g/l
Etapa 6	7.7 g/l	Mg <sup>2+</sup> 0.11 g/l
Kugelman y Chin, (1971)	5.8 g/l	Mg <sup>2+</sup> 0.12 – 1.2 g/l
	9.7 g/l	Mg <sup>2+</sup> 0.12 – 1.8 g/l

### 8.1. 3 Efecto de los micronutrientes (Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Mo<sup>6+</sup>)

Una vez determinada la carga orgánica a la cual se observó una acumulación de AGV's, principalmente de ácido propiónico (17 kg DQO/m<sup>3</sup> d con vinazas a 61.1g/l) el plan de trabajo se dirigió hacia identificar las condiciones de operación necesarias para su remoción. Como se observó, no se logró la reacción de antagonismo entre el potasio y el magnesio para remover los AGV's acumulados en el reactor UASB-1.

La adición de Co<sup>2+</sup> (3.4 mg/l), Ni<sup>2+</sup> (5.5 mg/l) y Mo<sup>6+</sup> (0.2 mg/l) a la alimentación del reactor UASB-1 en la etapa 7, no mostró un efecto estadísticamente significativo en el contenido de acético y propiónico, con respecto al mostrado en la etapa 5 (en la etapa 6 el reactor tendió a acidificarse), cuando el reactor UASB-1 fue alimentado a una carga orgánica y concentración de vinazas similares, sin la adición de micronutrientes (Figura 8.4 (A); Análisis 3, 4; Anexo 3 y Figuras 1, 2; Anexo 1). Más aún, la adición de estos micronutrientes, junto con 1.3, 2.6 y 6.0 g/l de MgSO<sub>4</sub> (etapas 8, 9 y 10) tampoco favoreció la degradación de los AGV's, los cuales mantuvieron un nivel entre 4.2 y 6.2 g/l (al comparar las etapas 8 y 9 así como entre las 9 y 10 hay que considerar que en la etapa 9 se cambió la procedencia de la vinaza; Figura 8.4 (B); Tablas 1b y 1c; Anexo 1). Cabe mencionar, que esta sal se suplementó como una fuente de sulfatos, para así favorecer la degradación del ácido propiónico a través de la sulfatorreducción, ya que al presentarse normalmente una remoción del 96% de sulfatos (Tabla 6; Anexo 1), las bacterias BSR tendrían aún potencial para utilizar ese ácido como un donador de electrones y así provocar su degradación (Harper y Pohland, 1986).

Debido a que ningún efecto de mejoría fue detectado con las actividades antes descritas, el día

377 (etapa 11) la adición de sulfato de magnesio y de los micronutrientes fue retirada y la dilución de la vinaza se mantuvo en 68.4 g/l (60%), con lo que 25 días después, la concentración de AGV's en el reactor se redujo hasta 0.71 g/l (Figura 8.4 (B); Tabla 1c, Figuras 1 y 2; Anexo 1).

Por su parte, la velocidad específica de consumo de sustrato del lodo se incrementó de 0.24 a 0.33 g acético/g SSV día (Tabla 2; Anexo 1), la remoción de DQO soluble alcanzó un 58% y la producción de biogás fue de 21.4 l/día. Esto provocó una mejor estabilidad en el reactor y la relación de alcalinidades se redujo de 0.32 a 0.28 (Tabla 1c, Figuras 7, 8 y 10; Anexo 1).

El incremento de la actividad de las bacterias para degradar AGV's en ausencia de micronutrientes y de la sal de magnesio no está relacionada con una inhibición por sulfuros, ya que los niveles de éstos (Tabla 6; Anexo 1) fueron inferiores a los reportados como inhibitorios, en las etapas anteriores (8, 9 y 10) con adición de sulfato de magnesio. Una hipótesis para explicar lo anterior se basa en lo presentado en la Figura 5.2 (capítulo 5) y la Tabla 8.2. En las dos primeras etapas, la concentración de iones magnesio pudo ser insuficiente (como se discutió anteriormente), a pesar de la adición de  $MgCO_3$  y  $MgCl_2$ , (Tabla 8.1). En la tercera etapa, la concentración de  $Mg^{2+}$  (1.17 g/l, adicionado y presente en la vinaza) se acercó al umbral de inhibición que teóricamente se presentaría con 1.53 g/l de magnesio, el cual sin embargo, puede ser inferior por tratarse de un medio no definido, así como por atributos fisicoquímicos que afectan la disponibilidad de los iones tales como pH y fuerza iónica. Por otro lado, pudo presentarse una reacción de sinergismo inhibitorio entre el  $Mg^{2+}$  y el  $K^+$  así como con algún otro catión presente en las vinazas ( $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ). En este sentido, Kugelman y Chin, (1971) reportaron este fenómeno entre el magnesio como catión inhibitorio a 1.8 g/l y el calcio como catión sinergista con 0.19 g/l, o bien calcio como catión inhibitorio a 4 g/l y el magnesio como el sinergista con solo 0.048 g/l.

Tabla 8.2 Relaciones de antagonismo en el reactor UASB-1 en las etapas 8, 9 y 10.

Etapas	Potasio en el influente	Cationes en el influente (g/l)			Cation antagonista adicionado (Mg)	Umbral de inhibición con magnesio *
		$Mg^{2+}$	$Na^+$	$Ca^{2+}$		
Etapa 8	7.3 g/l	0.76	0.44	1.9	0.12 g/l	1.03 g/l
Etapa 9	4.5 g/l	0.91	0.24	2.7	0.25 g/l	1.39 g/l
Etapa 10	5 g/l	1.17	0.21	3.0	0.58 g/l	1.53 g/l

(\*) Kugelman y Chin (1971)

Para proseguir con el experimento, en este mismo reactor UASB-1 un nuevo incremento en la carga orgánica (etapa 13) a 26.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d, a una dilución de la vinaza de 75% (94.8 g DQO/l), provocó una nueva e importante acumulación de AGV's (Figura 8.4 (C); Figuras 1, 2, 3 y 4; Anexo 1). En un intento por controlar el reactor, el día 676 (etapa 14) este fue alimentado con vinaza diluida a 94.2 g/l de DQO (75%), a la cual se le adicionaron 100 mg/l de Fe<sup>2+</sup>, como sulfato ferroso, sin que se observara remoción alguna de los 5.47 g/l de AGV's acumulados (Figura 8.4 (C); Tabla 1d; Anexo 1), a pesar de que la presencia de hierro en el lodo se incrementó un 41% (de 0.129 a 0.220 mg/g SST) en su forma intercambiable (Tabla 5; Anexo 1). Por su parte, la remoción de DQO soluble, la producción de biogás y la concentración de acético no presentaron variación significativa, con respecto a la que mostraron cuando el reactor fue alimentado a una carga y dilución similar, pero sin la adición del hierro en la etapa 13 (Figura 8.4 (C); Figuras 1, 7 y 8; Anexo 1; Análisis 1, 2 y 3; Anexo 3).

Posteriormente, con apoyo en los resultados obtenidos en el reactor UASB-2, se adicionaron 200 mg/l de Fe<sup>2+</sup>, 10 mg/l de Co<sup>2+</sup>, 15 mg/l Ni<sup>2+</sup> y 0.2 mg/l de Mo<sup>6+</sup> a las vinazas diluidas a 87.9 g/l de DQO (75%), lo que provocó una reducción del 50% en los niveles de AGV's al pasar de 5.47 g/l (etapa 14) a 2.74 g/l (etapa 15; Figura 8.4 (C)). Se observó una diferencia estadísticamente significativa entre los niveles de acético, propiónico y de la producción de biogás en las etapas 14 y 15 (Análisis 2, 3, 4; Anexo 3).

Por lo que respecta al reactor UASB-2, para las etapas 5 y 6, todas antes de la adición de micronutrientes, la especiación de metales en el lodo del reactor UASB-2 mostró la presencia de Fe en todas sus formas (Tabla 5; Anexo 2) y no se detectó níquel, cobalto ni molibdeno, los cuales tampoco fueron detectados en las vinazas de alimentación (Tabla 4; Anexo 2).

Para iniciar la etapa 7 (días 346 a 485) se adicionaron a la alimentación del reactor 100 mg/l de Fe<sup>2+</sup>, 15 mg/l de Ni<sup>2+</sup>, 10 mg/l de Co<sup>2+</sup> y 0.2 mg/l de Mo<sup>6+</sup>. Después de 20 días de iniciada la suplementación, se observó un decaimiento del 95% en la concentración de ácido propiónico, un 87% para el acético, un 99% para el iso-valérico y un 94% para el n-valérico (Figura 8.4 (D); Figuras 1 a 4; Anexo 2). Esto permitió que la eficiencia de remoción de DQO soluble se incrementara en un 26% adicional; la producción de gas llegará a 21.4 l/día con un 58% de CH<sub>4</sub> y que la relación de alcalinidad se redujera de 0.48 a 0.28 (Tablas 1b y 1c, Figuras 7, 8 y 10; Anexo 2). La remoción de sulfatos (Tabla 6; Anexo 2) y el rendimiento de metano no fueron afectados por la adición de los metales traza (Tabla 1c). Sin embargo, este último en esta etapa

(7) alcanzó un valor cercano al teórico de 0.35 litros CH<sub>4</sub>/g DQOrem (Tabla 1c; Anexo 2).

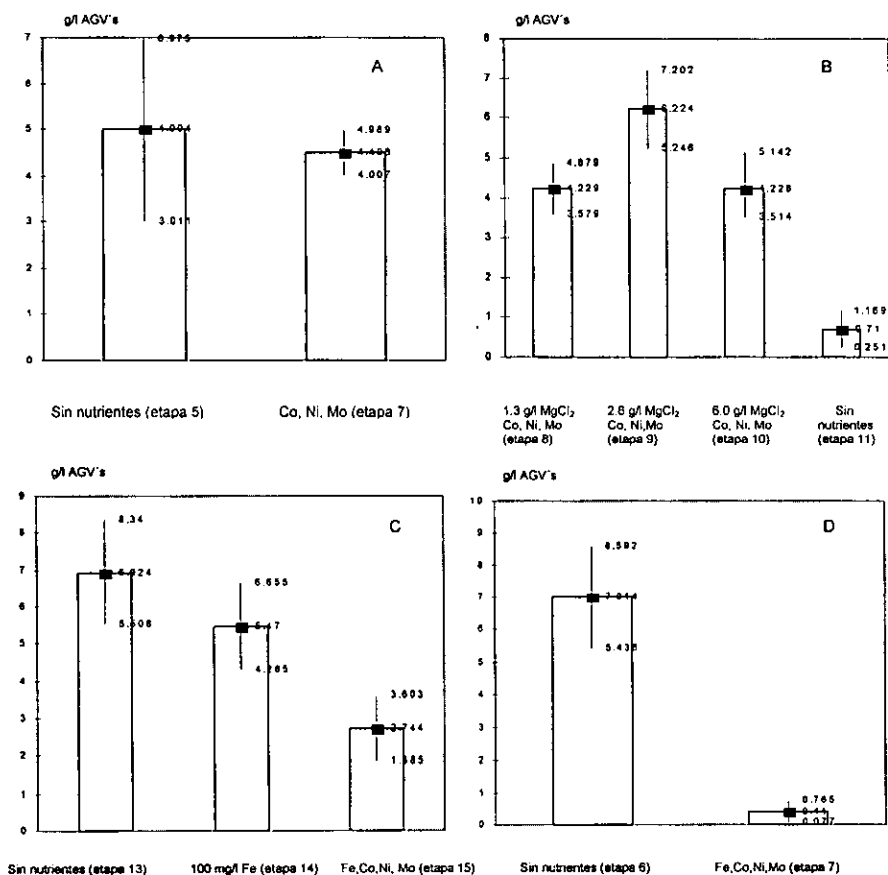


Figura 8.4 Efecto de la adición de los micronutrientes Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mo<sup>6+</sup> y del sulfato de magnesio en la degradación de los AGV's en el reactor UASB-1 (A, B, C) y en el reactor UASB-2 (D).

Por su parte, los micronutrientes adicionados fueron altamente retenidos en el reactor (Fe 84%, Co 88% y Ni 72%), como lo muestra la Tabla 4 (Anexo 2). La especiación de metales en el lodo mostró que el hierro incrementó su presencia intercambiable del 17 al 38%, al pasar de 0.21 a 0.68 mg metal/g SST (Tabla 8.3), que es la forma disponible para las bacterias (Lester, 1987)

aunque también se incrementaron las formas de los carbonatos y de sulfuros. El cobalto y níquel fueron finalmente encontrados en el lodo, principalmente asociados a carbonatos y sulfuros. La concentración de molibdeno no pudo ser determinada, ya que ésta fue menor al límite de detección del espectrofotómetro de absorción atómica, debido a la dilución realizada para preparar la muestra (ver nota en la Tabla 4; Anexo 2).

Por otro lado, de manera similar a lo observado en esta investigación, la adición de una mezcla de  $\text{Fe}^{3+}$  (10 mg/l),  $\text{Ni}^{2+}$  (500g/l),  $\text{Mn}^{2+}$  ( 500  $\mu\text{g/l}$ ),  $\text{Zn}^{2+}$  (100  $\mu\text{g/l}$ ),  $\text{Co}^{2+}$  (50  $\mu\text{g/l}$ ) y  $\text{Cu}^{2+}$  (5 $\mu\text{g/l}$ ) a la alimentación de un reactor anaerobio tipo UASB (2.63 kg COT/ $\text{m}^3$  d), redujo la concentración de ácido acético de 1500 mg/l a 400 mg/l, con lo que la remoción de DQO se incrementó un 42% adicional y un 50% la producción de biogás (Goodwin *et al.*, 1990). En otro estudio, una mezcla compuesta por 2.94  $\mu\text{g/l}$  de cobalto, 5.87  $\mu\text{g/l}$  de níquel y 4.79  $\mu\text{g/l}$  de molibdeno estimuló la producción de metano a partir de ácido acético (Murray y van den Berg, 1981).

Se ha reportado que la carencia de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  detiene el crecimiento de la bacteria *Syntrophomonas wolfei* (Beaty y McInerney, 1990), la cual se clasifica como bacteria acetógena productora obligada de hidrógeno. Más específicamente, el hierro ha sido detectado en el sitio activo de las enzimas deshidrogenasas de las bacterias metanógenas y de las sulfatorreductoras y, en la ferrodixina de las bacterias *M. barkery*, *M. formicicum* (Zehnder, 1988; Zeikus *et al.*, 1985). Por otro lado, el níquel es un componente del factor 430, el cual forma parte de la enzima metilcoenzima reductasa que participa en el paso final de la metanogénesis; el cobalto está presente en la metilcovalamina de las bacterias metanógenas y el molibdeno ha sido detectado en el sitio activo de la formato deshidrogenasa de la bacteria *M. formicicum* (Zehnder, 1988). Una posible explicación de la acumulación de AGV's, en la vía metabólica se presenta en el inciso 8.1.4.

La comparación múltiple de medias mediante la prueba LSD, para las etapas 6 y 7 del reactor UASB-2, mostró que la concentración de acético y de propiónico fueron afectadas significativamente por la adición de los micronutrientes (Análisis 3, 4; Anexo 3). Como se puede observar, la adición de hierro (etapa 14 en el reactor UASB-1) y de solo  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$  en conjunto (etapa 7 en el reactor UASB-1) no afectaron de la misma manera el comportamiento del proceso, que cuando los cuatro micronutrientes metálicos fueron añadidos en forma simultánea a las alimentaciones (etapa 15 del reactor UASB-1 y etapa 7 del reactor UASB-2): en el reactor UASB-1, la adición de los cuatro metales permitió reducir la concentración de



AGV's de 5.47 (etapa 14) a 2.74 g/l (etapa 15) y en el reactor UASB-2 los niveles de AGV's se redujeron de 7 g/l (etapa 6) a 0.42 g/l (etapa 7; Tabla 8.3). Más aún, la presencia de los iones metálicos permitió trabajar a cargas orgánicas de 24 kg DQO/m<sup>3</sup> d o superiores con niveles de AGV's de 2.74 g/l (etapa 15, reactor UASB-1) y con 3.4 g/l (etapa 9, reactor UASB-2; Tabla 8.3; Conclusión No. 2). La relación de alcalinidades en ambos casos fue inferior a 0.4 y la remoción de DQO superó el 70% (Tablas 1d y 1e; Anexo 1 y Tabla 1c; Anexo 2). Sin embargo, la presencia de los micronutrientes no fue necesaria cuando se trabajó a cargas orgánicas inferiores a 15 kg DQO/m<sup>3</sup> d (Tabla 8.3; Conclusión No. 2). Al parecer, la concentración de vinaza en la alimentación de los reactores si afecta la biodisponibilidad de los metales traza, ya que en el reactor UASB-2, al cambiar la dilución de la vinaza de 18.3 g/l de DQO (5.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d; etapa 2) a 63.9 g/l de DQO (18.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d; etapa 6), la concentración de hierro en el lodo en forma intercambiable se redujo de 1.0 a 0.21 mg metal/mg SST (Tablas 8.3 y 5; Anexo 2), al igual que las otras formas; esto también se presentó entre las etapas 7 a 9 ya que el Fe decreció de 0.69 a 0.12 mg metal/g SST (concentración de vinaza de 69 a 94.3 g DQO/l; Tabla 8.3, Conclusión No.3). Es importante resaltar que con la adición de Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Mo<sup>6+</sup>, la presencia de estos metales en forma intercambiable se incrementó (Tablas 8.3 y 5; Anexo 2).

Tabla 8.3 Requerimiento de micronutrientes a diferentes concentraciones de DQO y carga orgánica con base en la concentración de AGV's.

Nutrientes	Etapa	Concentración de DQO (g/l)	Carga orgánica (kg DQO/m <sup>3</sup> d)	Concentración de AGV's (g/l)	Concentración de micronutriente en el lodo en forma intercambiable mg metal/g SST		
					Fe	Co	Ni
<b>UASB-1</b>							
Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mo <sup>6+</sup>	7	59.4	17.4	4.49	0.88	ND	ND
Fe <sup>2+</sup>	14	94.2	25.8	5.47	0.22	0.11	0.03
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mo <sup>6+</sup>	15	87.9	24.8	2.74	0.37	0.19	0.04
<b>UASB-2</b>							
-----	1	15.4	4.3	NA	NA	NA	NA
-----	2	18.3	5.6	0.08	1.00	ND	ND
-----	3	37.8	10.6	0.19	NA	NA	NA
-----	4	49.1	15.1	0.17	NA	NA	NA
-----	5	61.1	17.3	5.07	0.30	ND	ND
-----	6	63.9	18.8	7.01	0.21	ND	ND
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mo <sup>6+</sup>	7	69.0	22.0	0.42	0.68	0.16	0.05
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mo <sup>6+</sup>	9	94.3	26.7	3.41	0.12	0.08	0.04

ND: No Detectado; NA: No Analizado.

#### 8.1.4 Efecto en la actividad metanógena de AGV's

La actividad metanógena específica del lodo de los reactores, prueba que se realiza en lotes y donde se determina la producción de metano y el consumo de los sustratos (acético, propiónico y butírico), mostró que la producción de metano fue más rápida a partir de ácido acético que a partir de butírico y de propiónico (Tablas 2, Anexos 1 y 2). Por su parte, la velocidad específica de consumo de sustrato fue más rápida para acético seguida del propiónico y finalmente del butírico en el caso del reactor UASB-2 (Tabla 2; Anexo 2), aunque para el reactor UASB-1 el orden fue acético, con butírico y propiónico alternando en el segundo lugar (Tabla 2; Anexo 1).

En estas pruebas se encontró que la masa inicial de 57.5 mg de ácido acético fue degradada en un intervalo de tiempo entre 12 y 24 horas, mientras que los 28.7 mg/l de n-butírico iniciales requirieron de uno o dos días para ser removidos. La degradación directa de ácido butírico a acético, mediante una reacción de  $\beta$ -oxidación fue reportada por Zehnder (1988) y la ruta metabólica catalizada por un cultivo de bacterias de la especie *Bacillus methylotrophicum* fue propuesta Wooford *et al.*, (1986). En este estudio, durante la remoción del ácido butírico se detectó acético y propiónico, principalmente éste último, lo cual explicaría la baja producción de metano en la prueba. Aparentemente, el consorcio microbiano presente en el lodo tenía problemas con la degradación del propiónico, lo que provocó su acumulación en los reactores.

En la prueba de actividad metanógena, la degradación de la masa inicial de 28.7 mg de ácido propiónico, en todas las etapas, inicio tres días después de la inoculación, a excepción de las etapas 5 y 6 (reactor UASB-2), donde se inició a partir de los 6 días. En las etapas 5, 6 y 9 la producción de metano fue similar a la generada por el testigo, experimento realizado con lodo sin sustrato.

Por su parte, la actividad metanógena medida tanto como producción de metano como por degradación de sustrato (Figura 8.5) presentó una reducción como respuesta al incremento en la concentración de sustrato, de componentes inorgánicos ( $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ) y de no biodegradables (melaninas, polifenoles) en las vinazas de alimentación (etapas 2 a 6; reactor UASB-2), lo que contribuiría a una reducción en la velocidad de las reacciones de remoción del hidrógeno liberado, lo que su vez bloquea la degradación de los AGV's (Conclusión No. 3).

Como se observa en la Tabla 8.4, la concentración de componentes en la vinaza si afecta la actividad metanógena del lodo, ya que con vinaza del jugo de uvas y betabel se obtuvieron mayores actividades metanógenas, que con vinaza de melaza de caña. Más aún, con vinazas que contienen bajas concentraciones de contaminantes se ha logrado que el lodo adquiera una forma granular (Driessen *et al.*, 1994). Del mismo modo, también se encuentran diferencias en la actividad metanógena del lodo que son alimentados con otro tipo de agua residual, como es el caso del agua residual de una cervecera con una DQO de 3.5 g/l presentó una actividad de 1.9 g DQO/g SSV d, mientras que el lodo alimentado de una papelera solo mostró una actividad de 0.45 g DQO/g SSV d (Hulshoff, 1989, Tabla 8.4).

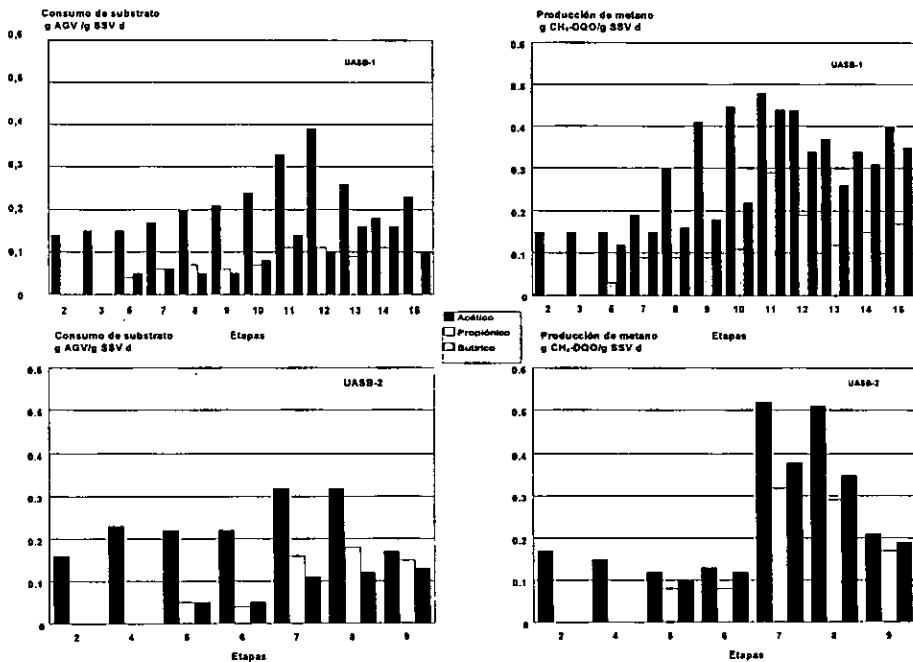


Figura 8.5 Actividad metanógena del lodo de los reactores UASB-1 y UASB-2 durante los diferentes tratamientos aplicados.

Tabla 8.4 Actividad metanógena de lodos que tratan diferentes aguas residuales.

Substrato (origen)	Substrato (prueba)	Bv*	g DQO/l	Actividad <sup>(1)</sup>	Actividad <sup>(2)</sup>	Referencia
Melazas de caña	Acético	10	50	0.46	---	Tielbaard, 1992
Melazas de caña	Acético	4	50	0.1-0.2	---	Tielbaard, 1992
Jugo de uvas	Acético	15	25-35	1.3	---	Diessen <i>et al.</i> 1994
Jugo de betabel	Acético	14.7	16-26	1.5	---	Diessen <i>et al.</i> 1994
Melazas de caña	Propiónico	26.5	31.8	---	0.05-0.08	Souza <i>et al.</i> 1991
Papelera	Acético	----	----	0.45	---	Hulshoff, 1989
Cervecera	Acético	----	3.5	---	1.9	Hulshoff, 1989
Maltería	Acético	4.0	1.5	----	1.2	Noyola y Bustamante, 1992
Doméstica	Acético	2.0	0.5	0.15	---	Hulshoff, 1989
Azúcar de remolacha	Acético	14	----	1.2	1.0-1.4	Hulshoff, 1989

\* Carga orgánica en kg DQO/m<sup>3</sup> d; (1) : g DQO/g SSV. d; (2): g CH<sub>4</sub>-DQO/g SSV d

Se ha reportado que la remoción del propiónico es la principal limitante en la digestión anaerobia de materia orgánica, ya que la comunidad microbiana propionótrofa tiene la necesidad de establecer con los grupos hidrogenótrofos, ya sea metanógenos o sulfatorreductores, una estrecha relación de simbiosis a fin de mantener el hidrógeno a un nivel mínimo (Harper y Pohland, 1986).

Según lo reportado por Dong *et al.* (1994), la oxidación del propiónico catalizada por una bacteria oxidadora del ácido sólo se lleva a cabo si la concentración de los productos H<sub>2</sub>/formato se encuentra por debajo de los < 0.1 mM. Estos investigadores observaron además que en caso de haber acumulación de H<sub>2</sub> y de formato, existe un bloqueo energético de la oxidación del succinato a fumarato, de tal forma que el propiónico es nuevamente formado. Esto además coincide con lo reportado por Robbins (1988), en el sentido de que la vía metilmanoil-CoA es reversible y de que la presencia de succinato puede permitir que otras reacciones participen (Houwen *et al.*, 1987; Koch *et al.*, 1983). De acuerdo con lo anterior y con los resultados aquí obtenidos, podemos suponer que la oxidación de propiónico se vió inhibida en el paso de succinato a fumarato, debido a la acumulación de hidrógeno. Este componente no era removido adecuadamente debido a una reducción en la velocidad de las reacciones de remoción de hidrógeno, a causa de la presencia de los componentes de la vinaza y por una carencia de los micronutrientes metálicos requeridos por las bacterias OHPA oxidadoras de

propiónico y principalmente por las metanógenas hidrogenófilas, así como posiblemente por las utilizadoras de formato.

Como lo muestra el presente trabajo, fue claro el efecto de la adición de los metales traza en la actividad metanógena específica del lodo, ya que a partir de que se inició la etapa 7 con la adición de  $\text{Fe}^{2+}$  (100 mg/l),  $\text{Co}^{2+}$  (10 mg/l),  $\text{Ni}^{2+}$  (15 mg/l) y  $\text{Mo}^{6+}$  (0.2 mg/l) a la alimentación (69 g/l DQO; 22 kg DQO/m<sup>3</sup> d) del reactor UASB-2, la producción de metano a partir de acético se incrementó un 75%, un 72% de propiónico y un 68% a partir de butírico (Figura 8.5; Tabla 2; Anexo 2). Estos cuatro micronutrientes se han encontrado en muchas enzimas deshidrogenasas de las bacterias metanógenas hidrogenófilas como se mencionó en el capítulo 5 y subcapítulo 8.1.3.

Sin embargo, los resultados obtenidos en el lodo del reactor UASB-1 no fueron tan claros. Al iniciar la etapa 15 con una alimentación de 200 mg/l de  $\text{Fe}^{2+}$ , 10 mg/l de  $\text{Co}^{2+}$ , 15 mg/l de  $\text{Ni}^{2+}$  y 0.2 mg/l de  $\text{Mo}^{6+}$  a las vinazas con una DQO de 87.9 g/l y alimentadas a una carga orgánica de 24.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d, la actividad metanógena a partir de acético sólo se incrementó un 15%, un 12% de propiónico y un 11% a partir de butírico (Figura 8.5; Tabla 2; Anexo 1). La baja respuesta en la actividad puede ser atribuida al pobre contenido de SSV en el lodo: 35% (Tabla 6, Anexo 1), lo cual también se observó en la etapa 9 del reactor UASB-2, bajo condiciones de alimentación similares y con la adición de los cuatro micronutrientes (Figura 8.5; Tabla 6, Anexo 2). Lo anterior se relaciona con las elevadas concentraciones de carbonatos y sulfuros metálicos detectadas en el lodo, debido a su vez a la adición externa de los nutrientes metálicos (Tabla 5; Anexos 1 y 2). Con fines prácticos, el control de la acumulación de SSF en el lecho de lodos se debe realizar por medio de purgas periódicas del lodo de la parte más baja del reactor. Por su parte, Noyola y Bustamante, (1992) reportaron una actividad metanógena de 1.1 g  $\text{CH}_4$ -DQO/g SSV d con una fracción del 68% de SSV, mientras que con 39.2% de SSV sólo se obtuvo 0.14 g  $\text{CH}_4$ -DQO/g SSV d, lo cual además fue relacionado con un bajo contenido de bacterias metanógenas.

La mayor actividad del lodo medida como producción de  $\text{CH}_4$  fue detectada en la etapa 11 del reactor UASB-1 y en la etapa 7 del reactor UASB-2. En el primero caso, el reactor fue alimentado con vinazas diluidas a 68.4 g/l de DQO (60%), a una carga orgánica de 20.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d sin la adición de micronutrientes (Figura 8.5; Tabla 2; Anexo 1) y cuando el reactor UASB-2 se alimentó con vinazas diluidas a 69 g/l de DQO (60%), a una carga orgánica de 22

# ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

kg DQO/m<sup>3</sup> d con la adición de micronutrientes (Figura 8.5; Tabla 2; Anexo 1). Ambos casos están adecuadamente relacionados con una reducción en los niveles de AGV's en el efluente, con un incremento en la eficiencia de remoción de DQO y en la estabilidad del reactor (Tablas 1c y 2b; Anexos 1 y 2).

Se observó un incremento en la actividad metanógena en el lodo del reactor UASB-1, a pesar de la ausencia de micronutrientes al seguir la producción de metano con ácido propiónico y butírico, así como acético. Lo anterior puede ser atribuido - por un lado - a la acumulación de micronutrientes en el lodo (Tabla 5, Anexo 1) y a la ausencia del aporte de Mg<sup>2+</sup>, factores que posiblemente favorecieron la actividad de bacterias sulfatorreductoras, que fue el grupo que se pretendió estimular con la adición de sulfato de magnesio en las etapas 8, 9 y 10. Por su parte, la actividad metanógena de lodo con acético como sustrato, siempre fue estimulada (etapa 7 a 11 reactor UASB-1). Lo anterior permite suponer una participación importante de las bacterias acetoclásticas, ya que al parecer la concentración de ácido acético influye en la oxidación de propiónico como lo reportaron Dong *et al.* (1994), quienes observaron que el cambio de energía ( $\Delta G^\circ$ ) para la oxidación del ácido propiónico fue 17 kJ más negativa cuando la concentración de acético fue de 10  $\mu$ M que de 10 mM. Por otro lado, como se puede observar en la Figura 8.5, las actividades con propiónico del lodo del reactor UASB-1 fueron ligeramente menores (etapa 11) que las del reactor UASB-2 (etapa 7), lo que podría suponer que en el lodo del reactor UASB-2, el grupo de metanógenas hidrogenófilas pudo ser más importante por la presencia de hierro.

Cabe mencionar que la actividad metanógena a partir de ácido acético de un lodo granular alimentado con las aguas residuales de una destilería fue de 0.6 g CH<sub>4</sub>-DQO/g SSV d (Rijs, 1986 en Hulshoff, 1989). Valores muy parecidos, 0.52 g CH<sub>4</sub>-DQO/g SSV d (etapa 7, reactor UASB-2) solo fueron obtenidos después de la adición de los metales traza. Por otro lado, Tielbaard (1992) reportó una actividad metanógena de 0.1 a 0.2 g CH<sub>4</sub>-DQO/g SSV d con un lodo alimentado con vinazas de caña suplementada con Ni y Mo. Así mismo, Souza *et al.* (1991) reportaron actividades metanógenas para un lodo termófilo alimentado con vinaza de melaza de caña (31.8 g DQO/l), entre tan solo 0.05 y 0.08 g CH<sub>4</sub>-DQO/g SSV d con propiónico como sustrato (Tabla 8.4). Estos datos son muy semejantes a los obtenidos en esta investigación antes de la adición de los micronutrientes a la alimentación del reactor UASB-1 (etapa 5, Tabla 2; Anexo 1) y del reactor UASB-2 (etapa 6 y 5, Tabla 2; Anexo 2). Lo anterior muestra que la presencia de micronutrientes favoreció la degradación de propiónico mediante la

estimulación de la población oxidadora de propiónico así como de bacterias encargadas de mantener los niveles de hidrógeno adecuados, a fin de evitar la reversibilidad de la ruta metilmancil-CoA.

Finalmente, en ambos reactores, el número de bacterias degradadoras de AGV's (acético, propiónico y butírico) fueron las más reducidas (Tabla 3; Anexos 1 y 2) y a diferencia de la actividad metanógena, el número de bacterias (NMP) no fue afectado por la presencia de los micronutrientes. Sin embargo, considerando las dimensiones reportadas de células en forma de bacilo de algunas bacterias OHPA y metanógenas de 1.0 a 1.25  $\mu\text{m}$  de ancho por 1.5 a 2.5  $\mu\text{m}$  de largo (Balch *et al.*, 1979; McInerney y Bryant, 1981 y Stieb y Schink, 1986) el volumen aproximado que podría ocupar una célula es de 1.17 a 3.32  $\times 10^{-18}$   $\text{m}^3$ , lo que resulta 5  $\times 10^{11}$  a 3  $\times 10^{11}$  células/ml. Por lo tanto, un valor mayor a este número es físicamente imposible como fue el caso de las enumeraciones de las bacterias fermentativas en todas las etapas y en algunas de ellas de las metanógenas hidrogenófilas. Problemas de la técnica en sí, o de su manejo serían las causas de esta incongruencia.

La actividad metanógena medida tanto como producción de metano como por degradación de sustrato presentó una reducción como respuesta al incremento en la concentración de sustrato (18.3 a 61.1 g DQO/l), de componentes inorgánicos ( $\text{K}^+$ : 1439 a 7844 mg/l;  $\text{SO}_4^{2-}$ : 0.68 a 2.85 g/l) y no biodegradables en las vinazas así como, por la carencia de los micronutrientes  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$ . Estos últimos juegan un papel importante en la degradación de ácido propiónico ya que su suplementación incrementó la actividad metanógena específica del lodo, tanto por producción de metano (0.36 a 0.57 g  $\text{CH}_4$ -DQO/g SSV d), como por degradación de sustrato (0.21 a 0.32 g AGV/g SSV d) (Conclusión No. 3).

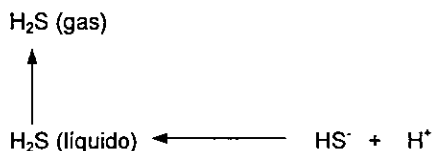
## 8.2 Evaluación de la desorción de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> del biogás

### 8.2.1 Control de la toxicidad del ácido sulfhídrico

En este trabajo, se determinaron en las vinazas entre 2.2 y 4.5 g/l de sulfatos (Tabla 7.1, capítulo 7), aunque otros autores han reportado hasta 16 g/l (Tielbaard, 1992). Con esto también se encontraron relaciones DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> entre 17 y 53, las cuales fueron superiores a las reportadas por Bories *et al.* (1988) y Carrondo *et al.* (1983). Por otro lado, investigadores como Lettinga (en Noyola *et al.*, 1989) reportaron que para evitar problemas de competencia, entre las bacterias sulfatorreductoras y las metanógenas, es necesario mantener relaciones DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> por arriba de 10, ya que los sulfatos en condiciones anaerobias son rápidamente reducidos por las bacterias sulfatorreductoras a sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S). En el reactor UASB-1 se removió entre 80 y 96% de los sulfatos y entre 75 y 92% en el reactor UASB-2 (Tabla 6; Anexos 1 y 2).

El sulfuro de hidrógeno a concentraciones alrededor de 25 mg/l es una fuente de azufre para las bacterias metanógenas, pero a concentraciones de 150 mg/l de H<sub>2</sub>S no disociado, llega a ser un inhibidor de la actividad metanógena (Speece, 1983). Por otro lado, al reaccionar con los metales traza (hierro, cobalto, níquel) forma un precipitado, con lo que se limita su disponibilidad para los microorganismos (Callander y Barford, 1983b).

En este trabajo, para controlar la toxicidad por sulfuros se utilizó un lavador de biogás (Figura 7.1), el cual permitió remover H<sub>2</sub>S del gas y una vez limpio fue recirculado hacia el reactor para desorber H<sub>2</sub>S de la fase líquida a la gaseosa (stripping), con lo que el equilibrio de la disociación fue forzado a cambiar hacia la izquierda, como lo muestra la siguiente reacción:



Como se mencionó en el capítulo 7, una de las columnas lavadoras utilizadas en este estudio contenía una solución 6 N de NaOH, para remover tanto H<sub>2</sub>S como CO<sub>2</sub> (reactor UASB-1) y la otra contenía una solución de Fe-EDTA, con la cual sólo se removió H<sub>2</sub>S (reactor UASB-2).



Con la implantación del sistema lavador en el reactor 2 (etapa 2), el nivel de H<sub>2</sub>S no ionizado en la fase líquida disminuyó de 37 a 14 mg/l, lo que corresponde a una reducción de 146 a 80 mg/l de sulfuros totales, aún cuando los sulfatos en la alimentación fueron un 51% superiores (Tabla 8.5 y 6; Anexo 2). La presencia del lavador favoreció el desarrollo de una mayor estabilidad en el reactor, ya que el pH se incrementó de 7.34 a 7.54 (Tabla 8.5 y 1a; Anexo 2) y la relación de alcalinidades ( $\alpha$ ) se redujo de 0.30 a 0.25 (Tabla 8.5; Figura 10; Anexo 2).

Tabla 8.5 Efecto de la implantación del lavador de biogás con solución de Fe-EDTA en el reactor UASB-2 (concentración de vinaza 15.4 y 18.3 g DQO/l etapa 1 y 2, respectivamente)

Parámetros	Sin lavador de biogás (etapa 1)	Con lavador de biogás (etapa 2)
pH	7.34	7.54
Sulfatos (g/l)	0.33	0.68
Sulfuros totales* (mg/l)	146	80
H <sub>2</sub> S no ionizado* (mg/l)	37	14
Relación de alcalinidad	0.30	0.25
Eficiencia de remoción de DQO soluble (%)	73	73

\* ver nota 1 y 2 en Tabla No. 6 del Anexo 2.

Debido a que la concentración de H<sub>2</sub>S en el biogás no pudo ser determinada, no fue posible evaluar las eficiencias de remoción de H<sub>2</sub>S de la columna lavadora. Sin embargo, en el biogás de un proceso biológico anaerobio alimentado con vinazas se han determinado entre 1 y 3% de H<sub>2</sub>S (Vlissidis y Zouboulis, 1993; Bories *et al.*, 1988 y Yadav y Archer, 1989). Sarnier *et al.*, (1988) han reportado que aproximadamente un 50% del azufre es removido en un sistema lavador de biogás, similar al empleado en este estudio, con lo cual el gas excedente sólo contenía un 0.8% del sulfuro presente en el gas alimentado, lo que les permitió mantener niveles de H<sub>2</sub>S entre 60 y 100 mg/l en el reactor anaerobio.

La presencia de las columnas de lavado y reciclado del biogás en ambos reactores permitió que el H<sub>2</sub>S no ionizado se mantuviera a concentraciones por debajo de las reportadas como inhibitorias para la actividad de las bacterias anaerobias (Figura 8.6; Tabla 6; Anexos 1 y 2). Además, el pH en los reactores sólo permitiría que la fracción de H<sub>2</sub>S no disociado (forma tóxica) fuera del 33% o menos y que el restante se dividiera entre las formas HS<sup>-</sup> y S<sup>2-</sup>.

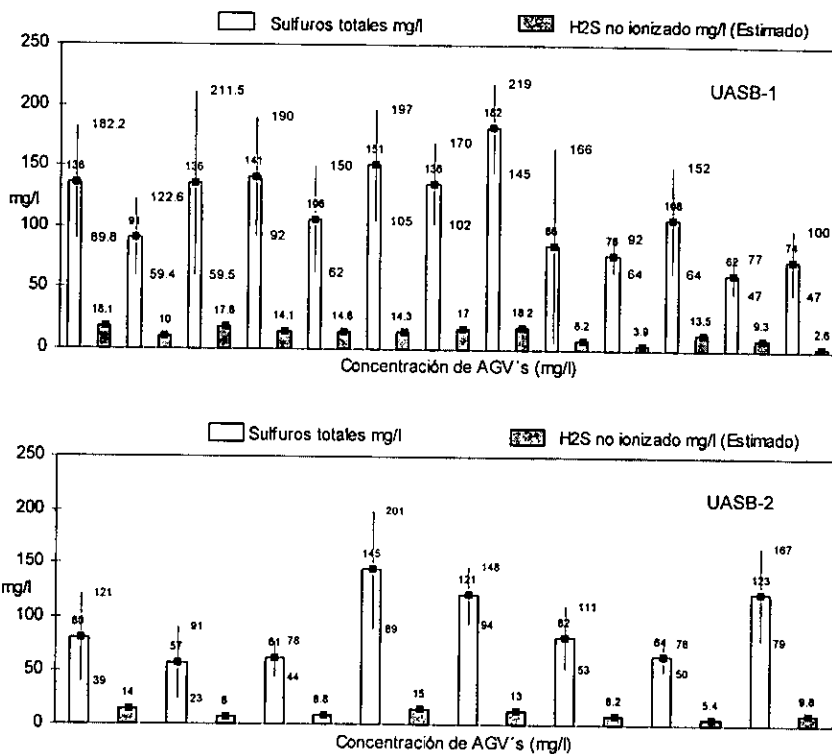


Figura 8.6 Relación de la concentración de sulfuros totales y del H<sub>2</sub>S no ionizado con respecto a la concentración de AGV's en todas las etapas de los reactores UASB-1 y UASB-2.

Por otro lado, se ha reportado que niveles de H<sub>2</sub>S no ionizado entre 60 y 150 mg/l inhiben tanto la metanogénesis como la acetogénesis (Koster *et al.*, 1986; Parkin *et al.*, 1990; Rizema y Lettinga, 1988; Speece, 1983). Por su parte, Ries *et al.* (1990) encontraron que 547 mg/l de H<sub>2</sub>S no ionizado inhibieron completamente el crecimiento de las bacterias sulfatorreductoras (BSR). En el presente trabajo, los sulfuros totales (H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup> y S<sup>2-</sup>), se determinaron a concentraciones por debajo de los 145-200 mg/l reportados como inhibitorios (Parkin *et al.*, 1990) y únicamente 151 y 182 mg/l fueron medidos en el efluente del reactor UASB-1, inclusive cuando se agregaron a la alimentación 1.3 y 6 g/l de MgSO<sub>4</sub> (etapas 8 y 10, Figura 8.6; Tabla 6; Anexo 1). A este respecto, Rizema y Lettinga (1988) mostraron que hasta 700 mg/l de sulfuros totales no afectaban la degradación del propiónico, si se mantiene la concentración de H<sub>2</sub>S no ionizado

inferior a 100 mg/l, ya sea mediante la regulación del pH o por dilución.

La adición de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$  a la alimentación del reactor UASB-2 (etapa 7) que provocó la remoción de los AGV's también generó una disminución en el contenido de sulfuros (Figura 8.6; Tabla 6; Anexo 2) ya que parte de ellos fueron precipitados como sulfuros metálicos (Tabla 5; Anexo 2). El aumento en  $\text{H}_2\text{S}$  entre la etapa 7 con AGV's muy bajos, y las etapas 5, 6 y 7 con la mayor presencia de AGV's fue sólo de 6 a 7 mg/l (Figura 8.6; Tablas 1b, 1c y 6, Anexo 2), así que la inhibición de la degradación de los AGV's no fue debida a la presencia del  $\text{H}_2\text{S}$ .

Si se realiza una comparación cuando ambos reactores fueron alimentados con vinazas diluidas al 75% (1.52 y 1.9 g  $\text{SO}_4$  g /l; Tabla 6; Anexo 1, etapa 15 y anexo 2, etapa 9) a los cuales se les adicionaron  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$ , se puede observar que en el reactor UASB-1 se detectaron menores niveles de sulfuros totales y de  $\text{H}_2\text{S}$  no ionizado (Tabla 6; Anexos 1 y 2) y de AGV's (Tablas 1c y 1e; Anexos 1 y 2) que para el reactor UASB-2. Esta diferencia podría deberse en parte a una mayor presencia de hierro en las vinazas (reactor 1, 200 mg/l y reactor 2, 100 mg/l), lo cual favoreció la precipitación de sulfuros (Tabla 5; Anexos 1 y 2) y a una posible mejor eficiencia de la columna lavadora con la solución de NaOH para remover sulfuros del medio gaseoso y de la fase líquida del reactor anaerobio. Esta aparente mayor eficiencia puede explicarse por el hecho de que aun cuando el reactor UASB-1 fue alimentado en promedio con 2.95 g/l de sulfatos, los niveles de sulfuros totales y de  $\text{H}_2\text{S}$  sin disociar medidos fueron muy similares a los detectados en el reactor UASB-2 cuando fue alimentado con vinazas con 1.71 g/l de sulfatos (Tabla 6; Anexos 1 y 2).

### 8.2.2 Estabilidad y contenido de metano

Una de las desventajas de la columna de NaOH es el complejo manejo de la sosa, además de que esta solución se saturaba a los 8-10 días de operación, a diferencia de la columna de Fe-EDTA que se regeneró aproximadamente cada 30-40 días. Sin embargo, las desventajas de esta última es el costo inicial de los reactivos y la necesidad del suministro de aire para regenerar el quelato de Fe-EDTA.

La estabilidad aportada por estas columnas fue similar en ambos reactores, ya que cuando ambos reactores fueron alimentados con condiciones similares (TRH: 3.44-3.53, DQO: 61.8-

61.1 g/l y carga orgánica: 17.9-17.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d) en la etapa 5 de cada reactor, se obtuvo una remoción de DQO total del 50 y 46%, una relación de alcalinidades de 0.42 y 0.40, una alcalinidad de bicarbonatos (medida a pH de 5.75) de 6388 y 6534 mg CaCO<sub>3</sub>/l y un rendimiento de metano de 0.26 y 0.22 litros de CH<sub>4</sub>/g DQO removida, una producción de biogás de 11.9 y 12.9 l/día con un porcentaje de CH<sub>4</sub> de 70 y 46% y, de CO<sub>2</sub> de 30 y 54%, en el reactor UASB-1 (Figura 8.7; Tabla 1a; Anexo 1) y en el reactor UASB-2 (Figura 8.7; Tabla 1b; Anexo 2), respectivamente. Además, en el reactor UASB-1 se alcanzaron menores niveles de sulfuros totales y de AGV's (Figura 8.7).

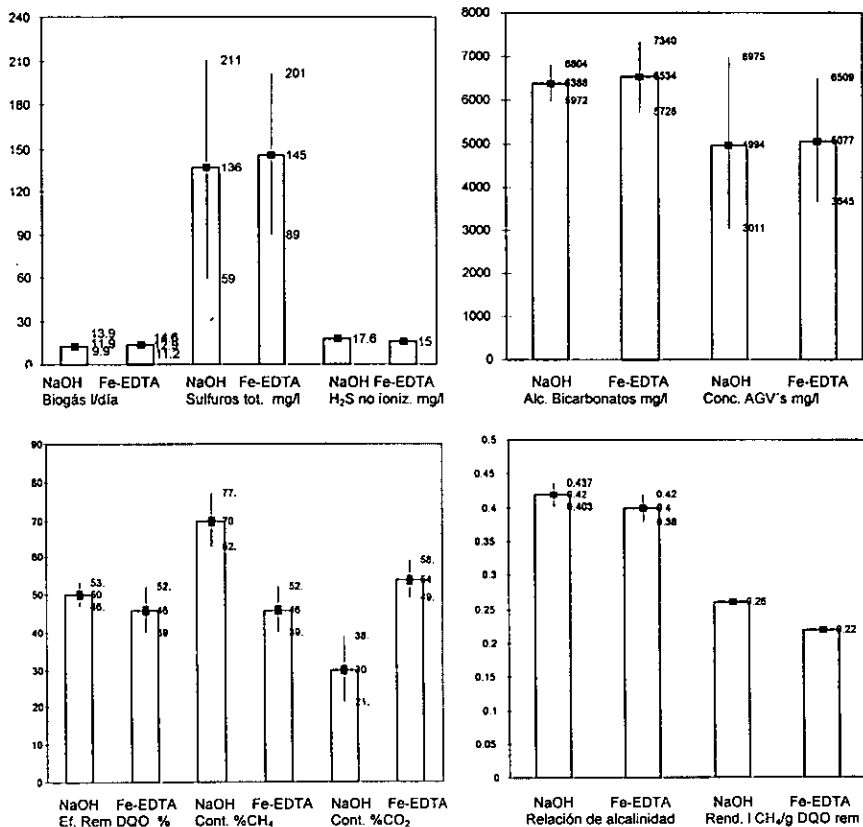


Figura 8.7 Comparación de las soluciones de NaOH (reactor UASB-1, 61.8 g DQO/l) y Fe-EDTA (reactor UASB-2, 61.1 g DQO/l) empleadas para lavar el biogás bajo condiciones similares de alimentación (ambos en la etapa 5).

Finalmente, en el reactor UASB-1 (donde se eliminó tanto  $\text{CO}_2$  como  $\text{H}_2\text{S}$  del biogás) se obtuvieron porcentajes de  $\text{CH}_4$  de hasta un 76% con un 24% de  $\text{CO}_2$  (etapa 9, Tabla 1c; Anexo 1). Por su parte, en el reactor UASB-2, el más alto contenido de  $\text{CH}_4$  fue de 63% y el de  $\text{CO}_2$  de 37% (etapa 3), pero hasta un 54% (etapa 5) de  $\text{CO}_2$  fue determinado en el biogás de este reactor (Tabla 1b; Anexo 2).

De acuerdo a lo discutido se encontró que la columna de lavado y recirculado de biogás en ambos reactores permitió por un lado, controlar el nivel de  $\text{H}_2\text{S}$  no ionizado, el cual se mantuvo por debajo de las concentraciones reportadas como inhibitorias para la actividad de las bacterias anaerobias (145-200 mg/l), y por otra parte, proporcionar estabilidad a los reactores (con  $\alpha$  no mayor a 0.40), la cual fue similar en ambos casos. Además, la columna con la solución de NaOH alcanzó una mayor eficiencia en la remoción de los sulfuros del medio gaseoso y de la fase líquida del reactor y permitió un mayor contenido de metano en el biogás (hasta un 76%) Sin embargo, esta solución tuvo un tiempo corto de operación de 8 a 10 días, a diferencia de la columna con la solución de Fe-EDTA que era de 30 a 40 días. (Conclusión No. 4).

Finalmente y como era de esperarse, el efecto de la variable TRH sobre la producción de biogás no fue tan importante como lo fue la carga orgánica y concentración de vinazas. Así, el aumento paulatino en la carga orgánica y concentración de vinazas incremento en ambos reactores la producción de biogás alcanzando la mayor producción de biogás cuando se alimentaron por arriba de los 24 kgDQO/m<sup>3</sup> d y 87 g DQO/l (etapas 13-15, UASB-1; etapa 9, UASB-2; Figura 8.8). Sin embargo, la producción de biogás se correlaciono principalmente con el contenido de AGV's en el sistema como se observó ante el consumo de AGV's de 5.4 a 0.71 g/l en presencia de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$  (etapa 6 y 7, UASB-2; Figura 8.8) que provocó un incremento en la producción de biogás del 16 al 21 l/día ante sólo el cambio en la carga orgánica de 18.8 a 22 kg DQO/m<sup>3</sup> día (Conclusión No. 5).

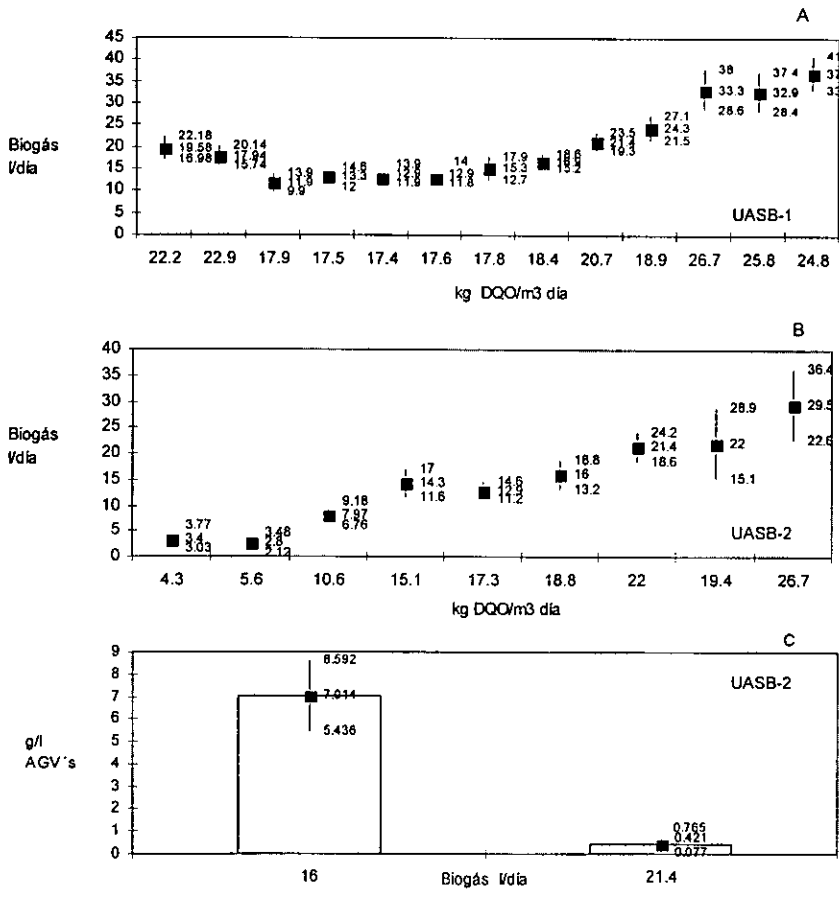


Figura 8.8 Influencia de la carga orgánica (A,B) y de la concentración de AGV's (C) en la producción de biogás en el reactor UASB-1 y UASB-2.

### **8.3 Uso de la relación de alcalinidades como parámetro de control del funcionamiento de los reactores anaerobios**

La determinación a pH 4.3 de la alcalinidad total que involucra la titulación de AGV's (sales) + bicarbonatos, ha sido tradicionalmente empleada para medir la estabilidad de un proceso anaerobio. Una variante a ésta, es la determinación de la alcalinidad a pH 5.75, con lo que se mide la alcalinidad debida a bicarbonatos, capacidad buffer útil del sistema (Jenkins *et al.*, 1991). Por lo tanto la diferencia entre el volumen gastado para la titulación de la muestra hasta pH 4.3, menos el volumen gastado hasta pH 5.75, será el volumen consumido por los AGV's presentes. En este sentido, Rojas (1988) propuso una relación entre ambas alcalinidades [ $\alpha = (\text{Alc. 4.3} - \text{Alc. 5.75}) / (\text{Alc. 4.3})$ ], que representa la fracción de la alcalinidad total que es debida a los AGV's. De tal forma que la relación de alcalinidad es un efecto de la concentración de AGV's ya que la presencia de estos modifica el contenido de bicarbonatos (al presentarse la reacción entre los protones de los AGV's con el ión carbónico produciéndose la respectiva sal). Como se mencionó, para mantener una buena estabilidad en el reactor, esta relación no debe ser superior a 0.4, es decir, la alcalinidad de los bicarbonatos (medida a pH 5.75) no debe ser menor del 60% del total. Por otro lado, la sencillez y la rapidez de la determinación volumétrica de la alcalinidad son indudablemente ventajas para su uso como parámetro de control.

Para confirmar la utilidad de este parámetro como indicador de estabilidad, solamente se discutirán los resultados de las etapas 12 y 13, donde se realizó un cambio en las condiciones de operación del reactor UASB-1. La Figura 8.9 muestra la evolución del pH, de la alcalinidad y de la relación de alcalinidades después del incremento en la concentración de vinazas de 66.2 a 94.8 g/l de DQO (del 50 al 75%) en la alimentación del reactor UASB-1. Después de siete días, la relación de alcalinidades comienza a incrementarse de 0.26 a 0.51, debido a un incremento de 4108 mg CaCO<sub>3</sub>/l de la alcalinidad total (días 531 a 536; Tabla 1d; Anexo 1), como consecuencia de la acumulación de los AGV's (Figura 8.10) y después de 9 días este parámetro se estabilizó en 0.46, el pH en 7.74 y la concentración de propiónico en 4572 mg/l (días 550 al 599, Tabla 1b; Anexo 2 y Figuras 8.9 y 8.10). El pH no mostró una señal de advertencia frente al cambio en las condiciones de operación del reactor.

Para el día 600 y 635 se presentó un nuevo incremento en la relación de alcalinidades en ambos casos por arriba de 0.60, como consecuencia del incremento en la concentración de los AGV's, principalmente de acético y butírico (Figura 8.10). En el primero, el cambio de la relación

de alcalinidades fue inmediato del día 599 al 600 de 0.46 a 0.60, mientras que el pH fue de 7.61 a 7.25 con un consumo de la alcalinidad de bicarbonatos de 1047 mg CaCO<sub>3</sub>/l. Para el segundo caso, a pesar del cambio de la relación de alcalinidades de 0.5 a 0.68 y un consumo de alcalinidad de bicarbonatos de 2444 mg CaCO<sub>3</sub>/l, el pH no mostró un cambio relevante, el cual varió de 7.89 a 7.35.

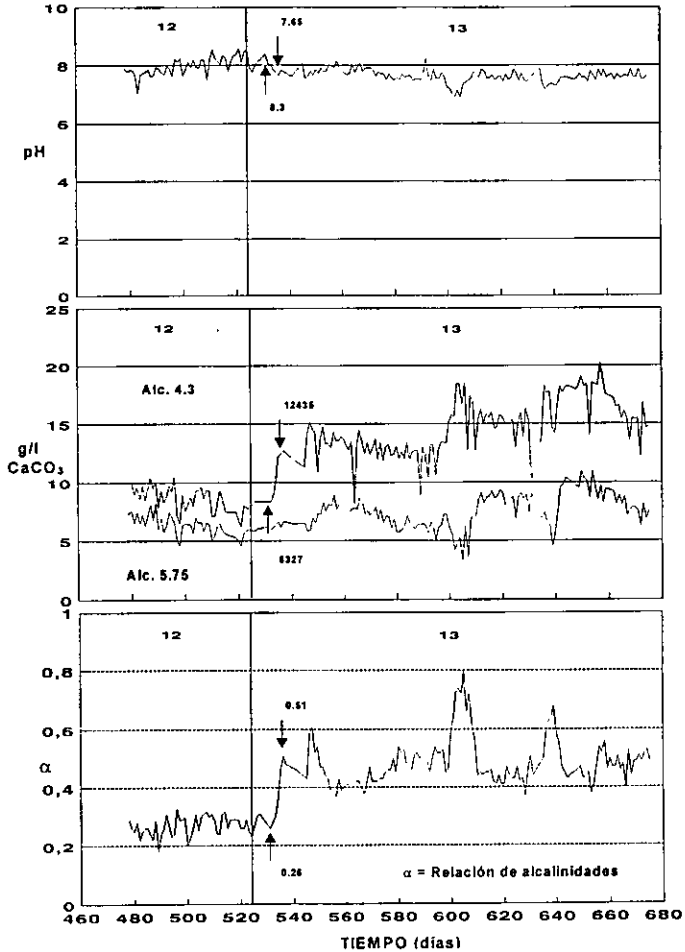


Figura 8.9 Evolución del pH, la alcalinidad y la relación de alcalinidades en el reactor UASB-1 después del incremento en la concentración de las vinazas de 66.2 a 94.8 g DQO/l (etapas 12 y 13, con cargas de 18.9 y 27.2 kg DQO/m<sup>3</sup> d, respectivamente).



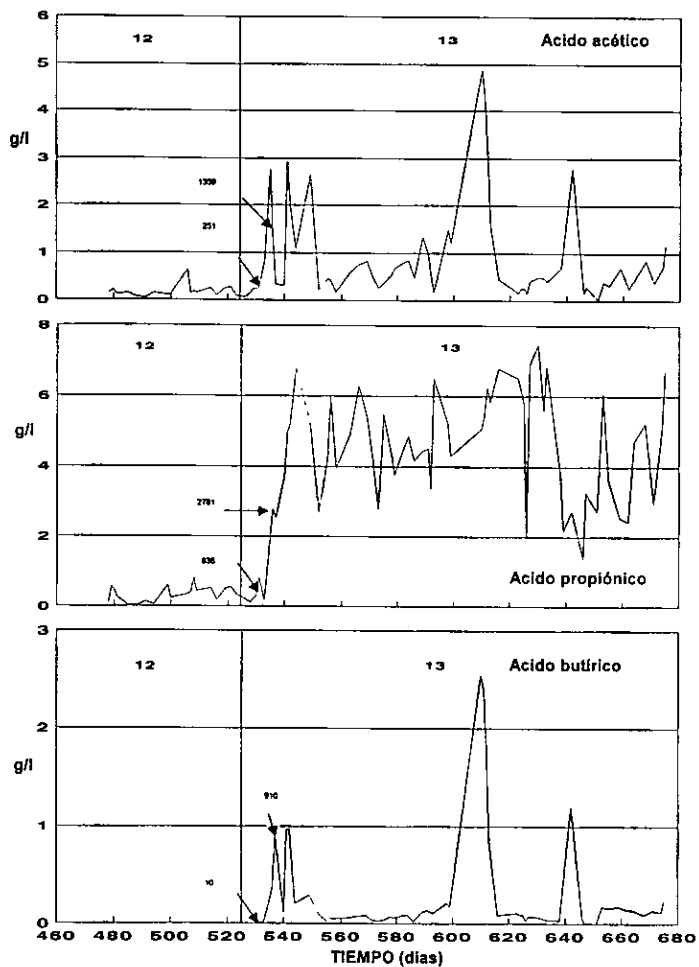


Figura 8.10 Evolución de los AGV's en el reactor UASB-1 después del incremento en la concentración de las vinazas de 66. 2 a 94.8 g DQO/l (etapas 12 y 13, con cargas de 18.9 y 27.2 kg DQO/m<sup>3</sup> d, respectivamente).

Cabe mencionar que un cambio importante en el pH sólo se observó hasta que prácticamente la totalidad de la alcalinidad de los bicarbonatos fue consumida (Ripley *et al.*, 1986); esto explica

porque los cambios en este parámetro fueron limitados y da argumentos para considerarlo poco útil para seguir el funcionamiento con fines de control de los procesos anaerobios.

Por su parte, la relación de alcalinidades ( $\alpha$ ) mostró ser un buen indicador del estado del reactor, ya que variaciones en ella indicaron que un cambio en el sistema estaba ocurriendo, principalmente una acumulación de AGV's. Así mismo, esta relación fue útil como parámetro de control durante la recuperación de un reactor tipo UASB alimentado con vinazas de melazas de caña, que se acidificó por una sobrealimentación y por un choque térmico (Espinosa y Noyola, 1992).

Por otro lado, la producción de biogás y la eficiencia de remoción de DQO son otros parámetros que se emplean para monitorear un proceso anaerobio. En este caso particular, solo el segundo mostró que la diferencia estadística (Análisis 5 y 6; Anexo 3) fue significativa. Sin embargo, el tiempo en su determinación es su principal desventaja.

Por su parte, los niveles de alcalinidad de bicarbonatos alcanzados por el propio reactor permitieron una operación estable, aún cuando se detectaron las mayores concentraciones de AGV's acumulados. De esta manera, cuando se determinaron 6.9 g/l de AGV's en el reactor UASB-1 (etapa 9) y 6.2 g/l en el reactor UASB-2 (etapa 6), la concentración de alcalinidad de bicarbonatos fue 15.7 g  $\text{CaCO}_3$ /l (Tabla 1c; Anexo 1) y 13.9 g  $\text{CaCO}_3$ /l (Tabla 1b; Anexo 2), respectivamente. Cabe mencionar que para un reactor alimentado con vinazas de melazas de remolacha a una carga orgánica de 6 kg DQO/ $\text{m}^3$  d se ha recomendado mantener los niveles de alcalinidad en 20 g  $\text{CaCO}_3$ /l (Vlissidis y Zouboulis, 1993).

La alcalinidad de bicarbonatos proviene principalmente de los procesos de fermentación de la materia orgánica en el reactor anaerobio, donde el  $\text{CO}_2$  liberado permanece y forma bicarbonatos que actúan como amortiguadores. En este trabajo, en algunas ocasiones fue necesario aportar alcalinidad externa como  $\text{NaHCO}_3$  para mantener una operación estable, ya que debido a la tendencia a la alza evidente de la relación de alcalinidades, el día 7 después del cambio en las condiciones de alimentación, se inició una adición de 3 g/l de  $\text{NaHCO}_3$ , como alcalinidad externa para evitar que prosiguiera la desestabilización del reactor (ver subcapítulo 7.4.2).

El aporte de alcalinidad externa es aún más importante durante el período de arranque, como lo

reportaron Moreno *et al.* (1990) y Porres y Calzada, (1990). Durante la puesta en marcha, debe permitirse que el lodo se adapte a las características del agua residual. Por el, se ha propuesto un incremento paulatino en la concentración de las vinazas en la alimentación y una reducción gradual del alcalinizante externo (Espinosa y Noyola, 1992).

En este trabajo, el criterio para adicionar alcalinidad externa fue el siguiente:

Relación de alcalinidades ( $\alpha$ )	g/l NaHCO <sub>3</sub>
Mayor de 0.45	3.0
Entre 0.38 y 0.44	2.0
Entre 0.34 y 0.37	1.5

Ante una modificación en las condiciones de alimentación de los reactores, se seguía de cerca la relación de alcalinidades. Su variación dentro de los intervalos anteriores traía como resultado la adición de bicarbonato correspondiente.

De acuerdo a los resultados y discusión presentados se encontró que la relación de alcalinidades ( $\alpha$ ) mostró ser un buen indicador del estado del reactor, ya que variaciones en ella indicaron que un cambio en el sistema estaba ocurriendo (al pasar de 0.26 a 0.51), principalmente una acumulación de AGV's (4.5 g/l). Por su parte, los niveles de alcalinidad de bicarbonatos alcanzados por el propio reactor (13.9 a 15.7 g CaCO<sub>3</sub>/l) permitieron una operación estable, aún cuando se detectaron las mayores concentraciones de AGV's acumulados (6.9 g/l). Sin embargo, fue importante establecer los criterios para el aporte de alcalinidad externa en forma de NaHCO<sub>3</sub> (Conclusión No.6).

## CONCLUSIONES

1.- El incremento de la carga orgánica por arriba de 17 kg DQO/m<sup>3</sup> d, vía la reducción de la dilución de las vinazas (49.1 a 61.1 g DQO/l), provocó una acumulación de ácidos grasos volátiles de 7 g/l (propiónico 5.4 g/l), una disminución en la eficiencia de remoción de materia orgánica (del 71 al 46%) y una reducción en la estabilidad del reactor ( $\alpha=0.48$ ). (Inciso 8.1.1.; Figuras 8.1.1 y 8.1.2).

2.- La adición de la mezcla de micronutrientes hierro, cobalto, níquel y molibdeno en el influente provocó una reducción en la concentración de los ácidos grasos volátiles en un 94% al pasar de 7 a 0.42 g/l, principalmente la del propiónico (95%; 5.3 a 0.25 g/l), lo que se vio reflejado en un incremento adicional en la remoción de DQO (26%, 42 a 57%) y en la producción de biogás (25%). La presencia de la mezcla de los cuatro micronutrientes permitió trabajar a cargas orgánicas de 25 kg DQO/m<sup>3</sup> d o superiores con niveles moderados de AGV's (2.7-3.4 g/l), con una remoción de DQO mayor a 70% y una buena estabilidad ( $\alpha$  menor a 0.40). Estos efectos no se observaron cuando se adicionó por separado Fe<sup>3+</sup> y el conjunto Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Mo<sup>6+</sup>. (Inciso 8.1.3, Tabla 8.3).

3.- Los factores que contribuyeron a la acumulación de AGV's fueron la carencia de los micronutrientes Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Mo<sup>6+</sup> y el aumento en la concentración de los componentes de las vinazas, principalmente de potasio (1439 a 7844 mg/l), sulfatos (0.68 a 2.85 g/l), compuestos no biodegradables y sustancias caramelizadas, los cuales redujeron la actividad metanógena de lodo posiblemente al afectar las velocidades de las reacciones de remoción de hidrógeno en las que participan los grupos de bacterias OHPA, metanógenas hidrogenófilas y posiblemente las utilizadoras de formato. (Inciso 8.1.4).

4.- La presencia de la columna de lavado y recirculado de biogás en ambos reactores permitió por un lado, controlar el nivel de H<sub>2</sub>S no ionizado, el cual se mantuvo por debajo de las concentraciones reportadas como inhibitorias para la actividad de las bacterias anaerobias (145-200 mg/l), y por otra parte, proporcionar estabilidad a los reactores ( $\alpha$  no mayor a 0.40), la cual fue similar en ambos casos. La columna con la solución de NaOH alcanzó una mayor eficiencia en la remoción de los sulfuros del medio gaseoso y de la fase líquida del reactor y permitió un mayor contenido de metano en el biogás. Sin embargo, esta solución tuvo un tiempo corto de

operación de 8 a 10 días, a diferencia de la columna con la solución de Fe-EDTA que era de 30 a 40 días. (Inciso 8.2).

5.- La producción de biogás se correlaciono con el aumento en la carga orgánica, concentración de vinazas alimentadas y principalmente con el contenido de AGV's en el sistema. El consumo de AGV's de 5.4 a 0.7 g/l en presencia de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$  incremento la producción de biogás de 16 a 21 l/día ante el cambio en la concentración de vinazas del 7%.(Inciso 8.2; Figura 8.8).

6.- La relación de alcalinidad mostró ser un buen indicador de la estabilidad del reactor. Por su sencillez y rapidez, permitió establecer medidas oportunas para el control del proceso tales como incrementar la dilución de las vinazas en alimentación y el aporte de alcalinidad externa. De esta forma se establecieron los criterios para la adición de  $\text{NaHCO}_3$ , los cuales fueron: para una relación de alcalinidades ( $\alpha$ ) por arriba de 0.45, adicionar 3 g  $\text{NaHCO}_3$ /l; si el valor se encuentra entre 0.38 y 0.44, agregar 2 g  $\text{NaHCO}_3$ /l y adicionar 1.5 g  $\text{NaHCO}_3$ /l si el intervalo es 0.34 a 0.37. Inciso 8.3).

7.- Para la operación de un reactor UASB a un tiempo de retención de 3.4 días, alimentado con vinazas de melaza de caña a concentración de 61.1 g DQO/l o superior y una carga orgánica por arriba de los 15 kg DQO/m<sup>3</sup> d, se recomienda la adición de una mezcla de micronutrientes consistente en Fe (100 mg/l), Co (10 mg/l), Ni (15 mg/l) y Mo (0.2 mg/l) que permita mantener en el sistema un contenido de AGV's de 0.7 g/l. Además, se deberá mantener un nivel de alcalinidad mayor a 14 g  $\text{CaCO}_3$ /l, el cual podrá alcanzarse con la adición un buffer como el  $\text{NaHCO}_3$ . La cantidad de aporte o de retiro de este será dada por la determinación de la relación de alcalinidades.

Finalmente, se deberá instalar una columna de lavado y recirculado de biogás para controlar la inhibición por sulfuros y favorecer la estabilidad del sistema.

## BIBLIOGRAFÍA

- APHA, AWWA and WPCF; (1990) *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater*. 16 th edition, Washington D.C.
- Azúcar, S.A. (1996) Desarrollo operativo. Comité de la agroindustria azucarera. Resultados Zafra 1993-94. Informe preliminar.
- Balch, W.E., Fox, G.E., Magrum, L.J., Woese, C.R. and Wolfe, R.S., (1979) Methanogens reevaluation of a unique biological group. *Microbiol. Rev.* 43:260-296.
- Beaty, S.P. and McInerney, M.J., (1990) Nutricional features of *Syntrophomonas wolfei*. *Appl. Environ. Microbiol.* 56(10):3223-3224.
- Bories, A., Reynal, J. and Bazile, F., (1988) Anaerobic digestion of high-strength distillery wastewater (cane molasses stillage) in a fixed-film reactor. *Biol. Waste.* 23:251-267.
- Boone, R.D. and Xu, Y., (1987) Effects of pH, temperature, and nutrients on propionate degradation by a methanogenic enrichment culture. *Appl. Environ. Microbiol.* 53(7):1589-1592.
- Boopathy, R. and Tilche, A., (1992) Pelletization of biomass in a hybrid anaerobic baffled reactor (HABR) treating acidified wastewater. *Biosource Technol.* 40:101-107.
- Braun, R. and Huss, S., (1982) Anaerobic digestion of distillery effluents. *Process Biochem.* (6-7):25-27.
- Cail, R.G. and Barford, J.P., (1985) The development of granulation in an upflow floc digester and an upflow anaerobic sludge blanket digester treating cane juice stillage. *Biotechnol. Lett.* 7(7):493-495.
- Callander, I.J. and Barford, J.P., (1983a) Precipitation, chelation, and the availability of metals as nutrients in anaerobic digestion. I Methodology. *Biotechnol. Bioeng.* 25:1947-1957.
- Callander, I.J. and Barford, J.P., (1983b) Precipitation, chelation, and the availability of metals as nutrients in anaerobic digestion. II Applications. *Biotechnol. Bioeng.* 25:1959-1972.
- Callander, I.J. and Barford, J.P., (1983c) Anaerobic digestion of high sulphate cane juice stillage in a tower fermenter. *Biotechnol. Lett.* 5(11):755-760.
- Carrondo, M.J.T., Silva, C.M.J. y Figueroa, I.I.M., (1983) Anaerobic filter treatment of molasses fermentation wastewater. *Wat. Sci. Tech.* (15):117-126.
- Craveiro, A.M. (1991) Evolution and present situation of full scale anaerobic digestion of industrial wastewater in Brazil. Poster paper in six International Symposium on Anaerobic Digestion. Mayo 12-16, Sao Paulo, Brasil.

- Cruz, R.L., Righetto, A.M. and Noguiera, M.A., (1991) Experimental investigation of soil and groundwater impacts caused by vinasse disposal. *Wat. Sci. Tech.* 24(11):77-85.
- Dong, X., Plugge C.M. and Stams, A.J.M., (1994) Anaerobic degradation of propionate by a mesophilic acetogenic bacterium in coculture and triculture with different methanogens. *Appl. Environ. Microbio.* 60(8):2834-2838.
- Driessen, W.J.B.M., Tielbaard, M.H. and Vereijken, T.L.F.M., (1994) Experience on anaerobic treatment of distillery effluent with the UASB process. En *Seventh International on Anaerobic Digestion*. Cape Town R.S.A.
- Espinosa, F.A. y Noyola, R.A., (1992) Tratamiento anaerobio de vinazas: recuperación de un reactor UASB acidificado. En *memorias del VII Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. Cocoyoc, Mor. México.
- Field R.J., (1986) Start-up and operation of UASB reactors, in *Reactor Start-up courses notes*, Cali, Colombia. 1-15 pp (in Spanish).
- Gloeden, E., Cunha, R.C.A., Fraccaroli, M.J.B. and Cleary, R.W., (1991) The behaviour of vinasse constituents in the unsaturated and saturated zones in the Botucatu aquifer recharge area. *Wat. Sci. Tech.* 24(11):147-157.
- Goodwin, J.A.S., Wase, D.A.J. and Foster, C.F., (1990) Effects of nutrients limitations on the anaerobic upflow sludge blanket reactor. *Enzyme Microbiol. Technol.* 12:877-884.
- Gorris, L.G.M., van Deursen, J.M.A., Drift, C. and Vogels, G.D., (1989) Inhibition of propionate degradation by acetate in methanogenic fluidized bed reactor. *Biotechnol. Lett.* 11(1):61-66.
- Guiot, S., (1992) Conglomerados anaerobios. *Curso Bioprocesos Anaerobios para el Tratamiento de Efluentes Industriales*. UAM-Iztapalapa, México.
- Gujer, W. and Zehnder, A.J.B., (1983) Conversion processes in anaerobic digestion. *Wat. Sci. Tech.* 15:127-167.
- Guyot, J.P., y Monroy, O., (1993) Bases fisiológicas del control de los digestores anaerobios. *Biotecnología*. 3(5-6):S160-169.
- Harper, R.S. and Pohland, F.G., (1986) Recent development in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. *Biotechnol. Bioeng.* 27:585-602.
- Harold, F.M., (1987) Ion currents and physiological functions in microorganisms. *Ann. Rev. Microbiol.* 31:181-203.
- Hoban, D.J. and van den Berg., (1979) Effect of iron on conversion acetic acid to methane during methanogenic fermentations. *J. Appl. Bacteriol.* 47:117-132.

- Houwen, F.P., Dijkema, C., Schoenmakers, C.H.H., Stams, A.J.M. and Zehnder, A.J.B., (1987)  $^{13}\text{C}$ -NMR study of propionate degradation by a methanogenic coculture. *FEMS Microbiol. Lett.* 41:269-274.
- Hulshoff Pol., (1989) *The phenomenon of granulation of anaerobic sludge*. Doctoral Thesis. Wageningen Agricultural University., Netherlands.
- Hungate, R.E., (1969) A roll tube method for cultivation of strict anaerobes. *Methods Microbiol.* 3:117-132.
- Ilangovan, K. and Noyola, A., (1993) Availability of micronutrients during anaerobic digestion of molasses stillage using an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Environ. Technol.* 14:1-5.
- Jarrel, K.F., Sprott, G.D., and Matheson, A.T., (1984) Intracellular potassium concentration and relative acidity of the ribosomal proteins of methanogenic bacteria. *Can. J. Microbiol.* 30:663-668.
- Jenkins, S.R., Morgan, J.M., Zhang, X., (1991) Measuring the usable carbonate alkalinity of operating anaerobic digesters. *Res. J. WPCF.* 63:28-34.
- Koch, M., Dofilg, J., Wurman, K. and Zehnder, A., (1983) Pathways of propionate degradation by enriched methanogenic cultures. *Appl. Environ. Microbiol.* 45(4):1411-1414.
- Koster, I.W., Rizema, A., de Vegt, A.L. and Lettinga, G., (1986) Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH levels. *Wat. Res.* 20(12):1561-1567.
- Kugelman, I.J. and Chin, K.K., (1971) Toxicity, synergism, and antagonism in anaerobic waste treatment process. *Adv. Chem. Series.* 5:55-90.
- Labid, F., Fegurson, J.F., Benjamin, M.M., Merigh, M and Ricker, N.L., (1992) Anaerobic butyrate degradation in a fluidized-bed reactor: effects of increased concentrations of  $\text{H}_2$  and acetate. *Environ. Sci. Technol.* 26(2):376-382.
- Lehninger, A.L., (1987) *The molecular basis of cell structure and function*. New York, Worth. 1105 p.
- Lettinga, G., van Velsen, A.F.M., Hobma, S.W., de Zeeuw, W.J. and Klapwijk, A., (1980) Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechn. Bioeng.* 22:699-734.
- Lester, N.J., (1987) *Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes. Volume II. Treatment and disposal*. CRC Press. Florida, USA.
- McCarty, P.L., (1964) *Anaerobic Waste Treatment Fundamentals*. Public Works. 95:9-12.



- McInerney, M.J., and Bryant, M.P., (1981) Basic principles of bioconversion in anaerobic digestion and methanogenesis. In *Biomass Conversion Processes for energy and Fuels*. Sofer S.S. and Zaborsky, O.R. (eds.). Plenum Publishing corp. 277-296 pp.
- Mawson, J.A., Earle, L.R. and Larsen, V.F., (1991) Degradation of acetic and propionic acids in the methane fermentation. *Wat. Res.* 25(12):1549-1554.
- Moletta, R. and Albagnac, G., (1982) A gas meter for low rates of flow: Application to the methane fermentation. *Biotechnol. Lett.* 4(5):319-322.
- Moreno, R.G., Rodríguez, R.F. de J., Jiménez, T.C. y Noyola, R.A., (1990) Tratamiento anaerobio de vinazas de alcohol de caña con reactores UASB: arranque del proceso y reducción de su inhibición. En *memorias del VII Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. Oaxaca, Oax. México. C172-C178.
- Murray W.D. and van den Berg L., (1981) Effects of nickel, cobalt, and molybdenum on performance of methanogenic fixed-film reactors. *Appl. Environ. Microbiol.* 42(3):502-505.
- Noyola, R.A., (1990) Tratamiento anaerobio de aguas residuales: una experiencia de adaptación tecnológica en México. *Conferencias: Tratamiento anaerobio de aguas residuales en América Latina*. UNAM, México, D.F.
- Noyola, R.A., Briones, R.M. y Jiménez, C.T., (1989) *Tratamiento anaerobio de vinazas a nivel planta piloto con dos tipos de reactores avanzados 1a y 2a parte*. Informe instituto de Ingeniería, UNAM.
- Noyola, A., (1992) Reactores anaerobios de segunda y tercera generación. *Curso de Bioprocursos Anaerobios para el Tratamiento de Efluentes Industriales*. UAM-Iztapalapa 6 y 7 de Mayo. México.
- Noyola A.R., y Bustamante N.B., (1992) Evolución del inóculo en un reactor anaerobio de lecho de lodos a escala industrial. En *Memorias del VIII Congreso Nacional de la Sociedad de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. Cocoyoc, Mor. México.
- Noyola, A. y Monroy, O., (1994) Experiencias y perspectivas del tratamiento anaerobio en México. *III Taller y Seminario Latinoamericano de "Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales"*. Montevideo, Uruguay, 25-28 de Octubre.
- Patel, G.B., Khan, A.W. and Royh, L.A., (1978) Optimum levels of sulphate and iron for the cultivation of pure cultures of methanogens in syntetic media. *J. Appl. Bacteriol.* 45:347-356.
- Parkin, G.F., Lynch, N.A., Kuo, W., Keuren, E.L. and Bhattacharya, S.K., (1990) Interaction between sulphate reducers and methanogens fed acetate and propionate. *Res. J. WPCF.* 62(6):780-788.

- Porres, C. y Calzada, J.F., (1990) Planta piloto para el tratamiento de vinazas de destilería. En *memorias de la conferencia de Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales en América Latina*. UNAM, México.
- Ries, M.A.M., Lemos, P.C., Almeida, J.S. and Carrondo, M.J.T., (1990) Influence of produced acetic acid on growth of sulfate reducing bacteria. *Biotechnol. Lett.* 12(2):145-148.
- Ripley, L.P., *et al.*, (1986) Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *J. Water Pollut. Control Fed.* 58:406.
- Rizema, A. and Lettinga, G., (1988) The effect of sulfide on the anaerobic degradation of propionic. *Environ. Technol. Lett.* 9:83-88.
- Robbins, J.E., (1988) A proposed pathway for catabolism of propionate in methanogenic cocultures. *Appl. Environ. Microbiol.* 54(5):1300-1301.
- Rodríguez, R.F. de J., (1993) *Tratamiento de vinazas empleando reactores anaerobios avanzados (UASB y FA) con eliminación de H<sub>2</sub>S*. Tesis, Facultad de Química-UNAM. México.
- Rojas, Ch. O., (1988) La alcalinidad como parámetro de control de los ácidos grasos volátiles en digestores anaeróbicos. En el *manual del curso de Tratamiento Anaeróbico de Aguas Residuales Microbiología-Bioquímica*. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia. d1-d31.
- Russo, C., Santana, L.G. and De Carvalho, P.S.E., (1985) An anaerobic filter applied to the treatment of distillery wastewater. *Agric. Waste.* (14):301-313.
- Sánchez Riera, F., Córdoba, P. and Siñeriz, F., (1985) Use of the UASB reactor for the anaerobic treatment of stillage from sugar cane molasses. *Biotechnol. Bioeng.* 27:1710-1716.
- Sarner, E., Hultman, B.G. and Berglund A.E., (1988) Anaerobic treatment using new technology for controlling H<sub>2</sub>S toxicity. *Tappi Journal*, 71(2): 41-45.
- Schmidt, J.E., Macario, A.J.L., Ahring, B.K. and de Macario E.C., (1992) Effect of magnesium on methanogenic subpopulations in a thermophilic acetate-degrading granular consortium. *Appl. Environ. Microbiol.* 58(3):862-868.
- Schönheit, P., Moll, J. and Thauer, R.K., (1979) Nickel, cobalt, and molybdenum requirement for growth of *Methanobacterium thermoautotrophicum*. *Arch. Microbiol.* 123:105-107.
- Shen, C.F., Kosaric, N. and Blaszczyk, R., (1993) The effect of selected heavy metals (Ni, Co and Fe) on anaerobic granules and their extracellular polymeric substance (EPS). *Wat. Res.* 27(1):25-33.
- Silverio, C.M., Anglo, P.G., Montero, G.V., Pacheco, Ma. V., Alamis, Ma. L. and Luis, V.S. (1986) Anaerobic treatment of distillery slops using an upflow anaerobic filter reactor. *Process Biochem.* 12:192-195.

- Souza, M.E., Fuzaro, G. and Polegato, A.R., (1991) Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in pilot plant UASB reactor. En *memorias del sixth International Symposium on Anaerobic Digestion*. Sao Pablo, Brasil. 191-200.
- Speece, R.E., (1983) Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 17(9):416-427.
- Speece, R.E., Parkin, G.F., Bhattacharya, S. and Takshima, M., (1986) Trace nutrients requirements of anaerobic digestion. En *memorias de Water Treatment Conference. AQUATECH*. The Netherlands. 177-188.
- Sprott, D.G., Bird, S.E. and McDonald, I.J., (1985) Proton motive force as a function of the pH at which *Methanobacterium Bryantii* is grown. *Can. J. Microbiol.* 31:1031-1034.
- Statgraphics (Statistical Graphics System), (1987) Statistical Graphics Corporation, Plus\*Ware, STSC, Inc. 2115 East Jefferson Street; Rockville, Meriland 20852, USA.
- Stover, R.C., Sommers, L.C. and Silviera, D.J., (1976) Evaluation of metals in wastewater sludge. *J. Water Pollut. Cont. Fed.* 49(9):2165-2175.
- Stieb, M. and Schink, B., (1986) Anaerobic degradation of isovalerate by a defined methanogenic coculture. *Arch. Microbiol.* 144:291-295.
- Stronach, M.S., Rudd, T. and Lester, N.J., (1986) *Anaerobic digestion process in industrial wastewater treatment*. Ed. Spring-Verlang. Alemania.
- Szendrey, M.L., (1983) Startup and operation of the Bacardi corporation anaerobic filter. En *el tercer Simposio Internacional de Digestión Anaerobia-Proccedings*, Cambridge, Massachusetts. 365-377.
- Taylor, C.D., and Wolfe R.S. (1974) Structure and methylation of coenzyme M. *J. Biol. Chem.* 249:4879-4885.
- Thauer, R.K., Jungerman, K., Decker, K. (1977) Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriol. Rev.* 41:514-41.
- Tholozan, J.L., Samain, E., Grivet, J.P., Moletta, R., Dubourguier, H.C. and Albagnac, G. (1988) Reductive carboxilation of propionate to butyrate in methanogenic ecosystems. *Appl. Environ. Microbiol.* 52(2):441-445.
- Tielbaard, M.H., (1992) Experience with treatment of cane vinasse by UASB reactors. *Int. Sugar JNL.* 94(1127):277-280.
- Vlissidis, A., Zouboulis, I.A., (1993) Thermophilic anaerobic digestion of alcohol distillery wastewater. *Bioresource Techonol.* 43:131-140.
- Weiland y Rozzi., (1991) The start-up, operation and monitoring of high-rate anaerobic treatment systems: discussser's report. *Wat. Sci. Technol.* 24(8):257-277.

- Wiegant, W.M., Claassen, J.A. and Lettinga, G., (1985) Thermophilic anaerobic digestion of high strength wastewater. *Biotechnol. Bioeng.* 27:1374-1381.
- Wooford, N.Q., Beaty, S.P. and McInerney, J.M., (1986) Preparation of cell-free extracts and the enzyme involved in fatty acid metabolism in *Syntrophomonas wolfei*. *J. Bacteriol.* 167(1):179-185.
- Yadav, V.K. and Archer D.B., (1989) Sodium molybdate inhibits sulphate reduction in the anaerobic treatment of high-sulphate molasses wastewater. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 31:103-106.
- Zehnder, A.J.B., (1988) *Biology of anaerobic microorganism*. John Wiley and Sons. USA.
- Zeikus, J.G., Kerby, R. and Krzycki. J.A., (1985) Single-carbon chemistry of acetogenic and methanogenic bacteria. *Science.* 227(3):1167-1173.

Tabla 1a Características del influente y efluente del reactor UASB-1.

PARAMETROS	ETAPA 2 (9-59 días)* influyente	efluente	ETAPA 3 (60-88 días)* influyente	efluente	ETAPA 5 (109-168 días)* influyente	efluente
T		34.5 (1.57, 32.4, 55)		35.3 (1.1, 14.3, 11)		33.6 (1.1, 26.3, 27)
pH	4.4 (0.32, 37, 7.92)	7.65 (0.16, 37.2, 09)	4.19 (0.06, 14.1, 43)	7.7 (0.17, 14.2, 20)	4.33 (0.27, 33.6, 23)	7.66 (0.12, 34.1, 56)
ALC. 5.75		6060 (558, 37, 9, 20)		6595 (563, 14, 8, 53)		6586 (416, 35, 6, 51)
ALC. 4.3		10509 (542, 37, 5, 15)		11085 (718, 14, 6, 47)		11088 (537, 35, 4, 84)
Rel. alcalinidad		0.42 (0.02, 37, 4, 76)		0.39 (0.02, 14, 5, 12)		0.42 (0.017, 35, 4, 04)
DQOt	76311 (18045, 23, 23, 64)	30352 (1746, 26, 5, 75)	76213 (5716, 10, 7, 50)	29385 (2540, 10, 8, 64)	61812 (5497, 29, 8, 89)	31211 (2787, 32, 8, 92)
DQO5	61637 (5958, 26, 9, 66)	27506 (2262, 27, 8, 23)	59017 (2847, 10, 4, 82)	25424 (1899, 10, 7, 46)	51720 (4691, 30, 9, 06)	26666 (3150, 30, 10, 89)
Et	%	60 (6, 0, 23, 10, 00)		61 (3, 8, 10, 6, 22)		50 (3, 31, 29, 6, 62)
Es	%	55 (6, 7, 26, 12, 18)		57 (3, 06, 10, 1, 86)		46 (5, 6, 29, 12, 17)
SULFUROS	mg/l	136 (46.2, 32, 33, 97)		91 (31.6, 9, 34, 06)		135.5 (76, 25, 56, 09)
SULFATOS	g/l	4.8 (1.23, 23, 25, 62)	0.19 (0.16, 22, 84, 21)	4.26 (0.64, 7, 15, 02)	0.35 (0.27, 7, 77, 14)	2.76 (1.72, 20, 6, 23)
ST	mg/l	74872 (18634, 17, 24, 88)	40197 (264, 17, 3, 14)	73236 (8904, 6, 12, 15)	38156 (1579, 8, 4, 13)	68008 (2378, 14, 3, 49)
STV	mg/l	58336 (10081, 17, 17, 29)	18812 (655, 17, 4, 54)	52183 (6718, 6, 12, 87)	17903 (1353, 6, 7, 55)	45325 (2310, 145, 09)
STF	mg/l	16536 (676, 17, 4, 08)	21385 (1271, 17, 5, 94)	21053 (2296, 6, 10, 91)	20253 (526, 6, 2, 59)	22683 (593, 14, 2, 61)
SST	mg/l	24683 (11207, 17, 45, 40)	4781 (740, 17, 15, 47)	20596 (6332, 6, 30, 74)	4590 (1358, 6, 29, 58)	10697 (3204, 14, 29, 65)
SSV	mg/l	20751 (10161, 17, 48, 96)	3512 (458, 17, 13, 04)	16863 (8826, 6, 52, 33)	3500 (685, 6, 24, 71)	8371 (2455, 14, 29, 32)
SSF	mg/l	3952 (1226, 17, 31, 02)	1269 (357, 17, 28, 13)	3733 (1769, 6, 47, 38)	1090 (562, 6, 51, 55)	2326 (855, 14, 36, 75)
BIOGAS	l/día	19.58 (2.6, 31, 13, 27)		17.94 (2.2, 14, 12, 26)		11.9 (2, 0, 25, 16, 80)
BIOGAS (TPN)	l/día	13.21		12.1		8.1
CH4	%	75 (4, 5, 16, 8, 00)		76 (5, 0, 19, 6, 57)		70 (7, 2, 7, 10, 28)
CO2	%	25 (6, 4, 14, 27, 82)		24 (6, 14, 31, 42)		30 (8, 8, 7, 38, 26)
TRH	días	3.44 (0.49, 38, 14, 24)		3.32 (0.44, 14, 13, 25)		3.44 (0.35, 34, 10, 17)
REDOX	mV	-449 (47, 9, 10, 46)		-447 (13, 3, 4, 2, 97)		-422 (14, 3, 5, 3, 38)
CARGA ORGANICA	kg DQO/m <sup>3</sup> d	22.2		22.9		17.9
RENDIMIENTO	l CH4/g DQOrem	0.31		0.29		0.26
ACETICO	mg/l	894 (174, 11, 19, 46)		710 (261, 10, 36, 76)		1100 (493, 29, 44, 81)
PROPIONICO	mg/l	5449 (749, 11, 13, 74)		4556 (1256, 10, 27, 56)		3267 (1212, 29, 37, 09)
BUTIRICO	mg/l	111 (39, 11, 35, 13)		82 (30, 7, 36, 58)		317 (115, 23, 36, 27)
N-VALERICO	mg/L	NA		NA		189 (120, 12, 63, 49)
I-VALERICO	mg/l	NA		NA		120 (42, 3, 35, 00)

ND: No Detectado, NA: No Analizado, entre paréntesis: (Desviación estándar, Número de datos, Coeficiente de variabilidad en %), \*: Días de operación, E: eficiencia de remoción en DQO total (t) o soluble (s).

Tabla 1b Características del influente y efluente del reactor UASB-1.

PARAMETROS	ETAPA 6 (169-182 días)*		ETAPA 7 (189-226 días)*		ETAPA 8 (226-257 días)*	
	influyente	efluente	influyente	efluente	influyente	efluente
T		35 (0,46,8,1,31)		34 (1,6,24,4,70)		35,14 (0,34,17,0,96)
pH		7,75 (0,07,8,1,65)	4,17 (0,14,22,3,50)	7,69 (0,15,27,1,95)	4,0 (0,19,11,4,75)	7,8 (5,62,18,7,58)
ALC. S.75	mg CaCO3/l	7035 (295,8,4,19)		6355 (516,27,8,11)		7417 (604,18,5,27)
ALC. 4.3	mg CaCO3/l	11442 (261,8,2,28)		10540 (575,27,5,45)		11452 (604,18,5,27)
Rel. alcalinidad						
DQO	mg/l	63875 (2597,6,4,06)	31879 (1561,7,4,89)	59385 (3974,18,6,69)	29514 (2303,19,7,80)	60664 (4021,15,6,62)
DQOs	mg/l	56781 (1703,6,2,99)	28823 (1835,7,6,36)	48877 (7654,18,15,65)	27699 (2740,27,9,78)	26114 (2660,15,10,95)
Et	%	50 (2,13,7,4,26)		51 (4,45,18,8,72)		49 (6,37,13,13,00)
Es	%	49 (2,58,7,5,26)		47 (4,47,18,9,51)		50 (5,12,15,10,24)
SULFUROS	mg/l	141 (49,5,34,75)		106 (44,14,41,50)		151 (46,5,30,46)
SULFATOS	g/l	5,06 (1,5,4,29,64)	0,19 (0,06,3,31,57)	3,7 (2,1,10,56,75)	0,29 (0,28,11,96,55)	0,46 (0,37,5,80,43)
ST	mg/l	66653 (4424,3,6,44)	41120 (367,2,0,69)	66951 (4371,12,6,52)	39016 (3487,12,6,93)	68966 (3575,13,5,18)
STV	mg/l	46140 (4021,3,8,71)	19000 (226,2,1,18)	45226 (3480,12,7,69)	17120 (1351,12,7,89)	47213 (3475,13,7,36)
STF	mg/l	22513 (411,3,1,82)	22120 (594,2,2,68)	21725 (914,12,4,20)	21896 (3633,12,16,54)	21773 (580,13,2,86)
SST	mg/l	7966 (1050,3,13,18)	3760 (636,2,16,96)	7791 (2724,12,34,96)	4476 (1955,12,43,67)	10093 (3612,13,35,78)
SSV	mg/l	8383 (613,3,9,56)	2780 (339,2,12,19)	8410 (2197,12,34,27)	3291 (1581,12,48,09)	4627 (3319,13,74,16)
SSF	mg/l	1573 (196,3,12,46)	970 (286,2,30,51)	1381 (505,12,36,56)	1185 (501,12,42,27)	1902 (240,13,12,61)
BIOGAS	l/dia	13,3 (1,3,7,9,77)		12,9 (1,0,23,7,75)		12,9 (1,1,11,8,52)
BIOGAS (TPN)	l/dia	8,96		8,73		8,71
CH4	%	75 (2,6,6,3,46)		74 (1,7,7,2,39)		70 (3,4,5,4,85)
CO2	%	25 (6,1,8,29,04)		26 (2,1,7,14,00)		30 (2,4,5,13,33)
TRH	días	3,66 (0,26,8,7,10)		3,41 (0,54,25,15,83)		3,44 (0,24,8,6,97)
REDOX	mV	-431 (0,1,0,0,4)		-426 (14,5,7,3,40)		-456 (18,4,3,94)
CARGA ORGANICA	kg DQO/m3 d	17,5		17,41		17,6
RENDIMIENTO	l CH4/g DQOrem	0,31		0,3		0,32
ACETICO	mg/l	1047 (477,6,4,55)		875 (258,12,29,48)		658 (252,10,38,28)
PROPIONICO	mg/l	3245 (779,6,24,00)		3472 (571,12,16,44)		3570 (425,10,11,90)
BUTIRICO	mg/l	65 (40,2,61,53)		151 (78,2,51,65)		ND
N-VALERICO	mg/L	284 (75,2,22,51)		NA		NA
I-VALERICO	mg/l	ND		NA		NA

ND: No Detectado, NA: No Analizado, entre paréntesis: (Desviación estándar, Número de datos, Coeficiente de variabilidad en %), \*: Días de operación, E: eficiencia de remoción en DQO total (t) o soluble (s).

Tabla 1c Características del influente y efluente del reactor UASB-1.

PARAMETROS	ETAPA 9 (256-326 días)*		ETAPA 10 (326-376 días)*		ETAPA 11 (377-477 días)*	
	influyente	efluente	influyente	efluente	influyente	efluente
T	35.3	(0.76,44,2.15)	35.5	(0.68,24,1.91)	35.1	(0.54,41,1.53)
pH	4.7	(0.30,51,5.03)	7.70	(0.21,53,2.73)	7.8	(0.11,48,1.41)
ALC. 5.75	8611	(1927,53,15.41)	11500	(1894,29,17.33)	7636	(663,47,6.68)
ALC. 4.3	15748	(2107,53,13.37)	16798	(2190,29,13.03)	10688	(1010,47,9.45)
Rel. alcalinidad	0.45	(0.02,53,4.44)	0.32	(0.039,29,12.18)	0.28	(0.03,47,10.71)
DQOT	52763	(4462,41,7.10)	35262	(2711,41,7.68)	68430	(3210,34,4.69)
DQOs	57140	(4254,40,7.44)	32487	(2790,41,8.58)	62061	(3182,34,5.12)
Et	44	(4.6,40,10.45)	41	(4.1,14.8,36)	60	(3.0,34,5.00)
Es	44	(3.7,37,8.40)	48	(3.7,14,7.70)	58	(4.2,34,7.24)
SULFUROS	136.2	(34,10,24.96)	182	(37,4,20.32)	86.4	(80,15,92.59)
SULFATOS	2.6	(0.79,10,30.39)	0.094	(0.10,10,10.63)	0.10	(0.13,12,100)
ST	68973	(4289,40,6.21)	41273	(3865,41,9.36)	71726	(3537,32,4.93)
STV	52014	(5559,41,10.68)	24598	(2326,41,9.45)	56586	(2982,32,5.28)
STF	16959	(1137,41,6.70)	16874	(1961,41,11.76)	15140	(1123,32,7.41)
SST	9066	(2160,35,23.82)	2530	(592,41,23.99)	9886	(2978,31,30.12)
SSF	7054	(1602,35,22.71)	2127	(479,41,22.51)	2130	(473,32,22.20)
SSV	2012	(590,35,29.32)	403	(204,41,50.62)	2224	(807,31,36.28)
BIOGAS			15.3	(2.6,51,16.99)	16.9	(1.7,30,10.05)
BIOGAS (TPN)			10.34		7.38	14.4
CH4			76	(4.1,15.5,39)	75	(2.8,2.66)
CO2			24	(5.6,15,29.47)	25	(2.4,8,10.43)
TRH			3.51	(0.51,23,14.52)	3.59	(0.31,30,8.63)
REDOX			-423	(14.7,4,34.75)	Na	
CARGA ORGANICA			17.8		18.4	20.7
IC:H4/g DQOrem			0.42		0.37	0.37
ACETICO			629	(355,16,56.43)	368	(190,10,51.63)
PROPIONICO			4945	(623,17,12.59)	3787	(985,10,25.94)
BUTIRICO			126	(56,3,44.44)	18	(7,5,2,41.66)
N-VALERICO			345	(154,12,44.63)	106	(68,4,64.15)
I-VALERICO			179	(63,14,35.19)	139	(51,8,36.69)
					41	(22,26,53.65)

ND: No Detectado, NA: No Analizado, entre paréntesis: (Desviación estándar, Número de datos, Coeficiente de variabilidad en %), \*: Días de operación. E eficiencia de remoción en DQO total (t) o soluble (s).

Tabla 1d Características del influente y efluente del reactor UASB-1.

PARAMETROS	ETAPA 12 (478-524 días)*		ETAPA 13 (525-675 días)*		ETAPA 14 (676-746 días)*	
	influyente	efluente	influyente	efluente	influyente	efluente
T		35.2 (0.72,32.2,0.4)		32.7 (1.5,39.4,5.8)		34.7 (1.2,50.3,4.5)
pH	4.38 (0.20,35.4,5.6)	8.06 (0.26,36.3,2.2)	4.65 (0.20,67.4,3.4)	7.69 (0.17,79.2,2.1)	4.66 (0.17,46.3,7.2)	7.57 (0.18,46.2,3.7)
ALC. 5.75		5679 (763,36,12,97)		7607 (1069,78,14,05)		6914 (1229,52,17,71)
ALC. 4.3		6112 (1121,36,13,81)		13895 (1575,78,11,33)		14635 (2137,52,14,60)
Rel. alcalinidad		0.28 (0.03,32,10,71)		0.45 (0.04,80,8,88)		0.52 (0.059,51,11,38)
DQO1	66282 (3065,21,4,62)	12931 (1134,19,8,76)	94816 (5269,29,5,55)	30277 (3073,29,10,14)	94259 (9830,15,10,42)	31494 (3768,14,11,96)
DDOs	60625 (2481,20,4,09)	11756 (1486,18,12,64)	86235 (7187,29,8,33)	27857 (2271,29,8,15)	88838 (9512,15,10,70)	29493 (3669,14,13,11)
Et	%	81 (1.9,202,34)	67 (4.2,30,5,26)	57 (3.2,29,4,77)	67 (3.3,14,4,92)	66 (4.8,14,7,27)
Es	%	81 (1.8,19,2,22)	67 (3.2,29,4,77)	57 (4.2,30,5,26)	67 (3.3,14,4,92)	66 (4.8,14,7,27)
SULFUROS	mg/l	78 (14,2,17,94)	108 (44,12,40,74)	108 (44,12,40,74)	62 (15,11,24,19)	62 (15,11,24,19)
SULFATOS	g/l	1.1 (0.46,7,41,81)	0.137 (0.12,11,97,59)	2.12 (0.50,15,23,58)	1.44 (0.52,6,36,11)	0.26 (0.12,10,46,15)
ST	mg/l	68104 (3060,214,49)	21279 (1796,20,8,44)	95088 (8295,27,8,72)	35265 (2081,25,5,90)	48859 (12501,13,25,58)
STV	mg/l	55782 (2832,21,5,07)	10756 (1698,20,15,69)	77320 (8154,27,8,72)	17659 (2129,25,12,50)	24490 (7250,13,29,60)
STF	mg/l	12322 (2544,21,20,64)	10523 (1460,20,13,87)	17768 (1769,27,10,54)	17606 (1579,25,8,96)	24369 (6882,13,27,20)
SST	mg/l	7926 (1210,20,15,26)	2281 (612,20,26,83)	10942 (2936,23,26,87)	3844 (1056,25,27,47)	5172 (2842,13,54,94)
SSV	mg/l	6690 (921,20,13,76)	1797 (426,20,23,70)	8917 (2399,23,26,90)	2795 (761,25,27,22)	3659 (1839,13,50,25)
SSF	mg/l	1227 (315,20,25,67)	484 (201,20,41,52)	2025 (631,23,31,16)	1049 (324,25,30,88)	1513 (961,13,63,51)
BIOGAS	l/día	24,3 (2,8,27,11,52)	16,5 (7,10,9,85)	33,3 (4,7,68,14,11)	22,2 (5,8,13,8,78)	32,9 (4,5,39,13,67)
BIOGAS (TPN)	l/día	16,5 (7,10,9,85)	16,5 (7,10,9,85)	33,3 (4,7,68,14,11)	22,2 (5,8,13,8,78)	32,9 (4,5,39,13,67)
CH4	%	71 (8,3,10,34,58)	29 (8,3,10,34,58)	66 (5,7,63,8,63)	66 (5,8,13,8,78)	66 (5,8,13,8,78)
CO2	%	29 (8,3,10,34,58)	71 (8,3,10,34,58)	34 (7,7,69,24,83)	34 (6,1,51,17,94)	34 (6,1,51,17,94)
TRH	días	3,5 (0,81,35,23,14)	3,5 (0,81,35,23,14)	3,55 (0,53,77,14,92)	3,64 (0,85,53,17,85)	3,64 (0,85,53,17,85)
REDOX	mV	-385 (7,7,29,2,00)	-385 (7,7,29,2,00)	-307 (35,10,11,40)	263 (19,3,7,22)	263 (19,3,7,22)
CARGA ORGANICA	kg DQO/m3 d	18,9	18,9	26,7	25,8	25,8
RENDIMIENTO	l CH4/g DQOrem	0,32	0,32	0,34	0,34	0,34
ACETICO	mg/l	176 (144,14,81,81)	176 (144,14,81,81)	468 (303,19,64,74)	407 (217,10,53,31)	407 (217,10,53,31)
PROPIONICO	mg/l	385 (219,14,56,88)	385 (219,14,56,88)	5477 (1413,19,25,79)	1067 (975,10,23,39)	1067 (975,10,23,39)
BUTIRICO	mg/l	ND	ND	104 (44,19,42,30)	108 (73,10,67,59)	108 (73,10,67,59)
N-VALERICO	mg/L	15 (5,3,2,35,33)	15 (5,3,2,35,33)	297 (161,20,54,20)	386 (243,10,62,95)	386 (243,10,62,95)
I-VALERICO	mg/l	49 (23,9,46,93)	49 (23,9,46,93)	578 (145,20,25,08)	402 (118,10,29,35)	402 (118,10,29,35)

ND: No Detectado, NA: No Analizado, entre paréntesis: (Desviación estándar, Número de datos, Coeficiente de variabilidad en %), \* : Días de operación.n.E eficiencia de remoción en DQO total (t) o soluble (s).



Tabla 1e Características del influente y efluente del reactor UASB-1.

PARAMETROS	ETAPA 15 (747-787 Dias)	
	influyente	efluente
T		
°C	33.2 (1.4,8.4,21)	
pH	4.78 (0.069,12.1,44)	8.11 (0.18,13.2,21)
ALC. 5.75		7843 (724,13,9,23)
ALC. 4.3		13608 (1604,13,11,78)
Rel. alcalinidad		0.39 (0.036,11.9,23)
DQOT	87945 (3482,5,3,97)	27179 (2319,5,8,53)
DQOs	82070 (3203,5,3,90)	24055 (2461,5,10,23)
Et		70 (7.2, 5,10,28)
Et		71 (4.1, 55,7)
SULFUROS		74 (26.7, 4,77,02)
SULFATOS		0.29 (0.15, 4,50,50)
ST	1.52 (0.36,3,23,68)	38725 (2464,4,8,70)
STV	80140 (13407,4,16,72)	18665 (1593,4,8,53)
STF	19980 (1532,4,7,86)	18060 (1155,4,8,39)
SST	16080 (5661,4,35,20)	6475 (4664,4,72,03)
SSV	12700 (4525,4,35,62)	4440 (3214,4,72,38)
SSF	3380 (1159,4,34,28)	2036 (1460,4,71,70)
BIOGAS		37 (4,0,9,10,95)
BIOGAS (TPN)		24.7
CH4		67 (1,5,9,2,23)
CO2		33 (2,5,9,9,61)
TRH		3.54 (0.30,13,8,47)
REDOX		-345 (85,2,24,63)
CARGA ORGANICA		24.8
kg DQO/m3 d		
RENDIMIENTO		0.4
I CH4/g DQOrem		
ACETICO		190 (123,8,64,73)
PROPIONICO		2197 (752,11,34,22)
BUTIRICO		42 (17,5,40,47)
N-VALERICO		134 (86,12,71,64)
I-VALERICO		181 (76,12,41,98)

ND: No Detectado, NA: No Analizado, entre paréntesis: (Desviación estándar, Número de datos, Coeficiente de variabilidad en %), \* : Días de operación, E: eficiencia de remoción en DQO total (t) o soluble (s).

Tabla 2 Actividad metanógena del lodo del reactor UASB-1.

ETAPAS	Consumo de sustrato g AGV/g SSV d			Producción de metano g CH <sub>4</sub> -DQO/g SSV d		
	Acético	Propiónico	Butírico	Acético	Propiónico	Butírico
2	0.14	---	---	0.15	---	---
3	0.15	---	---	0.15	---	---
5	0.15	0.04	0.05	0.15	0.03	0.12
7	0.17	0.06	0.06	0.19	0.09	0.15
8	0.20	0.07	0.05	0.30	0.09	0.16
9	0.21	0.06	0.05	0.41	0.09	0.18
10	0.24	0.07	0.08	0.45	0.11	0.22
11	0.33	0.11	0.14	0.48	0.29	0.44
12	0.39	0.11	0.10	0.44	0.19	0.34
13	0.26	0.09	0.16	0.37	0.12	0.26
14	0.18	0.11	0.16	0.34	0.15	0.31
15	0.23	0.10	0.10	0.40	0.17	0.35

Tabla 3 Cuantificación de los diversos grupos microbianos en el lodo del reactor UASB-1.

Grupo bacterias	Etapa 2		Etapa 8		Etapa 9		Etapa 11		Etapa 15	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Bacterias fermentativas	3E13	1E12	2E15	1E14	2E15	7E13	2E15	7E13	7E12	4E11
Bacterias utilizadoras de propiónico	1E11	3E9	1E9	7E7	3E7	1E6	3E7	1E6	1E8	7E6
Bacterias utilizadoras de butírico	1E9	3E9	4E4	3E3	4E7	1E6	4E9	1E8	1E7	7E5
Metanógenas acetoclásticas	1E11	3E9	2E8	1E7	2E6	7E4	3E9	1E8	1E8	7E6
Metanógenas hidrogenófilas	3E11	1E10	2E15	1E14	2E11	7E9	2E15	7E13	1E11	7E9
Sulfatorreductoras	1E10	3E8	1E11	7E10	1E13	3E10	1E11	3E9	2E10	1E9

A = NMP/ g SSV; B= NMP/ml

Tabla 4 Promedio de la concentración de metales en el influente y efluente en el reactor UASB-1 (mg/l) y porcentajes de retención.

Etapas		Na	K	Ca	Fe	Mg	Co	Ni
2	INF.	272	7861	NA	88	NA	ND	ND
	EFL.	262 (4%)	8587	NA	68 (22%)	NA	ND	ND
3	INF.	290	7317	NA	NA	NA	ND	ND
	EFL.	339	9217	NA	NA	NA	ND	ND
5	INF.	198	7781	3110	56	670	ND	ND
	EFL.	227	8732	2100 (32%)	17 (69%)	700	ND	ND
6	INF.	260	7781	2470	61	790	ND	ND
	EFL.	200 (23%)	8705	1760 (29%)	32 (47%)	760 (3.7%)	ND	ND
7	INF.	249	7542	2248	59	620	6.1	13.1
	EFL.	204 (20%)	8456	1338 (40%)	22 (62%)	660	1.7 (72%)	4.2 (32%)
8	INF.	446	7354	1954	66	768	18	20
	EFL.	356 (20%)	7868	962 (50%)	17 (73%)	1072	6.0 (66%)	10 (28%)
9	INF.	248	4582	2723	40.4	912	15	28
	EFL.	354	6171	1654 (39%)	15 (62%)	715 (22%)	5.0 (67%)	14.6 (28%)
10	INF.	215	5054	3029	45	1170	18	27
	EFL.	251	6062	1802 (40%)	8.7 (80%)	1018 (13%)	10.2 (43%)	11.5 (57%)
11	INF.	221	4445	3991	51	520	ND	0.68
	EFL.	291	5602	1388 (65%)	9.9 (80%)	645	ND	ND
12	INF.	246	3664	2619	30	407	ND	ND
	EFL.	208 (15%)	4611	1025 (60%)	12.5 (59%)	617	ND	ND
13	INF.	486	4919	3541	46.4	491	ND	ND
	EFL.	345 (29%)	5211	1038 (70%)	11.5 (75%)	546	ND	ND
14	INFL.	236	5211	3225	229	630	ND	ND
	EFL.	338	7124	992 (70%)	21 (90%)	602 (4.4%)	ND	ND
15	INF.	230	5574	NA	199.7	600	15	22.5
	EFL.	296	7006	NA	26 (87%)	625	ND (100%)	5.0 (77%)

NA, No Analizado; ND, No Detectado. El límite de detección del espectrofómetro de absorción atómica, modelo 1100 de Parkin Elmer, fue de 0.01 mg/l para el Co ( $\lambda = 240.7$  nm), de 0.009 mg/l para el Ni ( $\lambda = 323$  nm) y de 0.03 mg/l para el Mo ( $\lambda = 313.3$  nm).

Los valores de Mo no se reportan tampoco en el influente debido a que se adicionó 0.2 mg/l, pero al preparar las muestras para introducir al espectrofotómetro se realizó una dilución de 20, lo que llevó la concentración fuera del límite de detección (concentraciones límites de detección para el estudio considerando la dilución 1 a 20: Co, 0.2 mg/l; Ni, 0.18 mg/l; Mo, 0.6 mg/l)

Tabla 5 Especificación de metales en el lodo del reactor UASB-1 (mg metal/g SST)

	Etapas	Na	K	Ca	Mg	Fe	Co	Ni	
Intercambiables	2	6.28	----	NA	NA	0.667	ND	ND	
	3	9.90	----	NA	NA	0.414	ND	ND	
	5	7.24	----	NA	4.86	0.881	ND	ND	
	7	19.50	----	0.45	1.78	0.880	ND	ND	
	8	11.20	----	NA	1.20	NA	ND	0.010	
	9	12.90	----	19.60	15.30	0.147	0.167	0.320	
	10	25.40	----	18.10	14.40	0.125	0.097	0.145	
	11	5.18	----	6.81	1.69	0.808	0.098	0.098	
	12	1.81	----	4.19	4.97	0.132	0.128	0.032	
	13	3.06	----	9.09	0.58	0.129	0.113	0.032	
	14	4.40	----	6.22	0.55	0.220	0.115	0.032	
	15	3.79	----	7.08	3.09	0.375	0.190	0.049	
	Absorbidos	2	9.94	----	NA	NA	0.637	ND	ND
		3	24.60	----	NA	NA	0.019	ND	ND
		5	2.61	----	NA	0.020	2.175	ND	ND
7		1.41	----	NA	0.011	0.172	ND	ND	
8		1.50	----	NA	0.010	NA	ND	0.021	
9		1.99	----	1.33	0.036	0.170	0.202	0.206	
10		2.06	----	4.23	0.068	0.278	0.199	0.191	
11		3.16	----	3.28	0.135	0.249	0.137	0.098	
12		1.04	----	2.28	0.010	0.096	0.096	0.032	
13		1.20	----	3.00	0.012	0.154	0.048	0.016	
14		1.54	----	4.32	0.067	0.218	0.082	0.049	
15		0.67	----	4.62	0.064	0.066	0.099	0.029	
En materia orgánica		2	----	188.0	NA	NA	0.718	ND	ND
		3	----	244.0	NA	NA	0.386	ND	ND
		5	----	67.0	NA	0.114	1.838	ND	ND
	7	----	198.0	0.37	0.079	0.513	ND	ND	
	8	----	191.0	NA	0.182	NA	ND	0.010	
	9	----	100.0	5.56	2.755	2.183	0.400	0.899	
	10	----	200.0	5.70	1.604	2.417	0.305	0.603	
	11	----	115.0	5.71	3.166	0.318	0.137	0.134	
	12	----	56.0	3.72	1.571	0.588	0.080	0.032	
	13	----	150.0	5.03	1.949	0.276	0.048	0.016	
	14	----	157.0	5.24	2.129	0.811	0.048	0.018	
	15	----	128.0	5.11	1.834	0.678	0.029	0.059	
	Carbonatos	2	----	25.80	NA	1.132	NA	ND	ND
		3	----	50.40	NA	1.689	NA	ND	ND
		5	----	18.20	NA	3.208	0.944	ND	ND
7		----	7.44	2.44	0.212	0.159	0.026	0.010	
8		----	2.29	NA	NA	0.885	0.292	0.023	
9		----	11.10	24.50	2.681	4.371	0.244	0.522	
10		----	10.40	49.80	2.061	4.960	0.680	1.506	
11		----	33.20	61.50	2.972	3.750	0.220	0.857	
12		----	8.14	65.70	1.294	2.955	0.080	0.064	
13		----	5.21	67.70	0.244	2.637	0.048	0.164	
14		----	7.04	52.90	2.955	2.588	0.033	0.018	
15		----	3.49	61.90	1.856	2.395	0.039	0.159	
Sulfuros		2	8.06	16.20	NA	0.366	NA	ND	ND
		3	18.00	29.00	NA	0.425	NA	ND	ND
		5	14.90	8.81	NA	0.280	0.612	ND	ND
	7	27.10	8.71	NA	0.046	0.172	0.010	ND	
	8	26.20	15.10	NA	0.466	NA	0.473	0.020	
	9	31.20	1.60	9.64	3.466	2.819	0.607	1.093	
	10	33.60	2.33	23.50	5.846	1.045	1.799	1.702	
	11	56.30	7.54	110.00	7.922	0.940	0.460	0.562	
	12	17.10	0.94	84.10	7.700	1.313	0.080	0.884	
	13	17.60	1.00	70.00	6.666	1.787	0.048	0.032	
	14	20.00	1.55	67.00	10.420	4.801	0.048	0.164	
	15	21.40	1.39	71.00	19.990	6.077	0.109	0.305	

NA: No Analizado; ND: No Detectado; -: Se empleo  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  y EDTA para la extracción, por lo que no se reportan estas formas, dada la interferencia del reactivo. El límite de detección del espectrofotómetro de absorción atómica, modelo 1100 de Parkin Elmer, fue de 0.01 mg/l para el Co ( $\lambda = 240.7 \text{ nm}$ ), de 0.009 mg/l para el Ni ( $\lambda = 323 \text{ nm}$ ) y de 0.03 mg/l para el Mo ( $\lambda = 313.3 \text{ nm}$ ). Los valores de Mo no se reportan debido a que se adicionó 0.2 mg/l en el influente, pero al preparar las muestras para introducir al espectrofotómetro se realizó una dilución de 50, lo que llevó la concentración fuera del límite de detección (concentraciones límites de detección para el estudio considerando la dilución 1 a 20: Co, 0.5 mg/l; Ni, 0.45 mg/l; Mo, 1.5 mg/l).

Tabla 6 Concentración de sulfuros y remoción de sulfatos en el reactor UASB-1.

ETAPAS	pH en el reactor	Sulfatos (g/l)	%Remoción $SO_4^{2-}$	Sulfuros totales <sup>1</sup> (mg/l)	H <sub>2</sub> S no ionizados <sup>2</sup> (mg/l)
2	7.65	4.80	96	136	18.1
3	7.70	4.26	92	91	10.0
5	7.66	2.76	88	136	17.6
6	7.75	5.06	96	141	14.1
7	7.69	3.70	92	106	14.8
8	7.80	3.22	86	151	14.3
9	7.69	2.60	96	136	17.0
10	7.78	3.75	93	182	18.2
11	7.79	2.01	95	86	8.20
12	8.06	1.10	86	78	3.90
13	7.69	2.12	82	108	13.5
14	7.57	1.44	82	62	9.30
15	8.11	1.52	80	74	2.60

1 Sulfuros totales (H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>) en la fase líquida

2 La concentración de sulfuros no ionizados (H<sub>2</sub>S) fue obtenida a partir del pH de la muestra y del pKa de la reacción  $H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^-$ , el cual fue corregido por temperatura y conductividad. El cálculo de pH-pKa fue interpolado en la Figura 4500-S<sup>2-</sup>:2 que corresponde a las de proporciones de H<sub>2</sub>S y HS<sup>-</sup> de sulfuros disueltos que se presenta en el Standard Methods (APHA, 1990).

Tabla 7 Concentración de sólidos en el lodo del reactor UASB-1 (mg/l).

ETAPAS	SST	SSV	SSF
2	54200	35350 (65%)	18850 (35%)
3	30525	20640 (68%)	9885 (32%)
5	43125	30525 (71%)	12600 (29%)
6	34800	23600 (68%)	11200 (32%)
7	45150	26600 (59%)	18550 (41%)
8	111200	78550 (70%)	32650 (29%)
9	49367	35150 (71%)	14217 (29%)
10	41125	27750 (67%)	13375 (32%)
11	50700	35700 (70%)	15000 (29%)
12	126420	50240 (40%)	76180 (60%)
13	98825	48225 (49%)	50600 (51%)
14	120725	51750 (43%)	68975 (57%)
15	200175	70091 (35%)	13083 (65%)

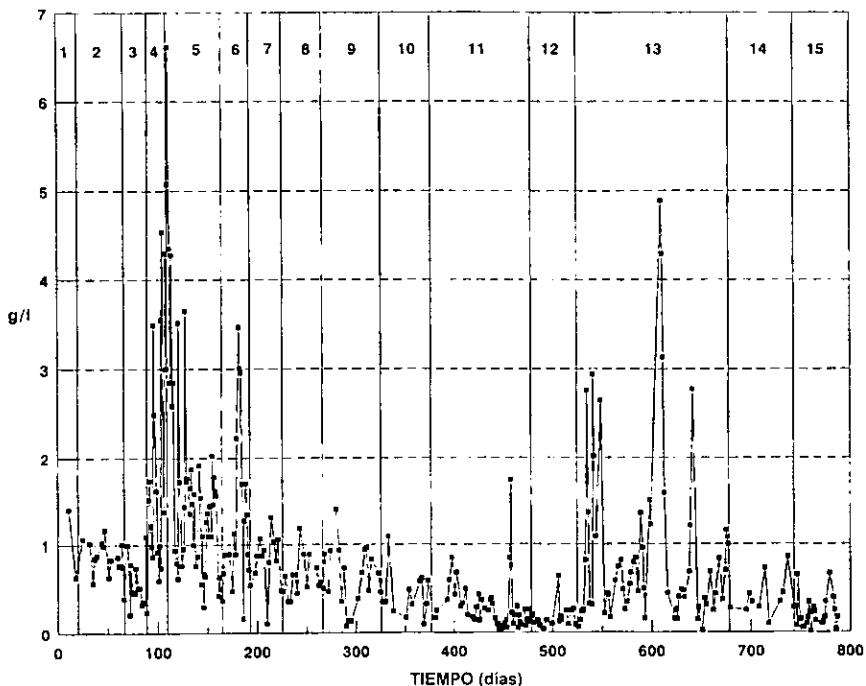


Figura 1 Evolución de la producción de ácido acético en el reactor UASB-1.

- Etapa 1 Rearranque; Vinazas diluidas del 20 al 100% (4.4 a 23 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 2 Vinaza al 100% (22.2 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 3 Vinaza al 100% (22.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgCO<sub>3</sub> (0.5 g/l)
- Etapa 4 Vinaza al 100% (22.0 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgCl<sub>2</sub> (0.217 g/l)
- Etapa 5 Vinaza diluida al 70% (17.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 6 Vinaza diluida al 70% (17.5 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgCl<sub>2</sub> (1 g/l)
- Etapa 7 Vinaza diluida al 70% (17.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Co, Ni y Mo
- Etapa 8 Vinaza diluida al 70% (17.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgSO<sub>4</sub> (1.3 g/l), Co, Ni, Mo
- Etapa 9 Vinaza diluida al 60% (17.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgSO<sub>4</sub> (2.6 g/l), Co, Ni, Mo; vinaza de diferente procedencia
- Etapa 10 Vinaza diluida al 60% (18.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgSO<sub>4</sub> (6 g/l), Co, Ni, Mo
- Etapa 11 Vinaza diluida al 60% (20.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 12 Vinaza diluida al 50% (18.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 13 Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 14 Vinaza diluida al 75% (25.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); Fe
- Etapa 15 Vinaza diluida al 75% (24.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni, Mo

Resultados del análisis estadístico:

15    12    11    14    13    10    9    8    3    7    2    5

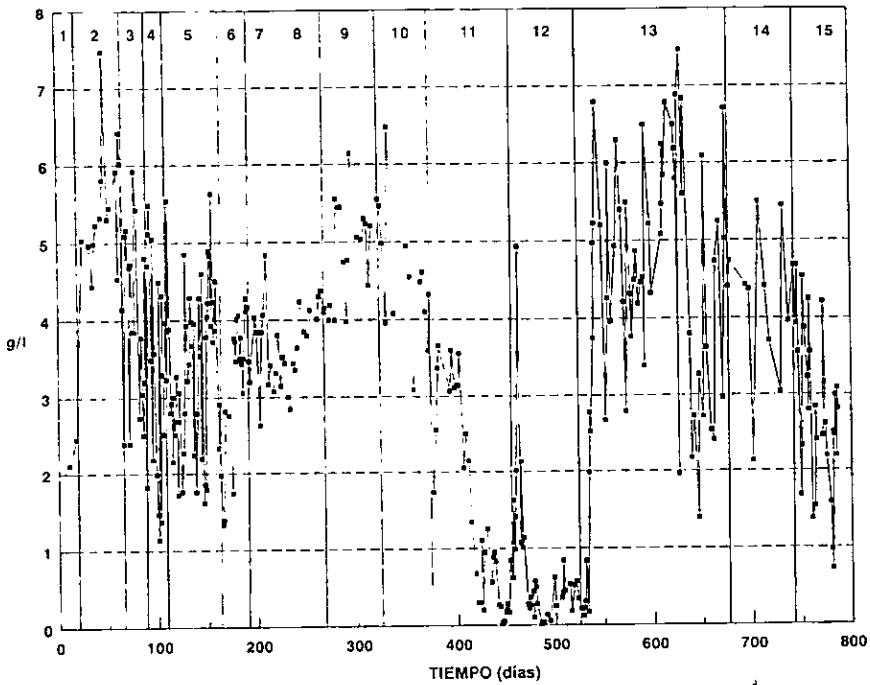


Figura 2 Evolución de la producción de ácido propiónico en el reactor UASB-1.

- Etapa 1 Rearranque; Vinazas diluidas del 20 al 100% (4.4 a 23 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 2 Vinaza al 100% (22.2 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 3 Vinaza al 100% (22.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgCO<sub>3</sub> (0.5 g/l)
- Etapa 4 Vinaza al 100% (22.0 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgCl<sub>2</sub> (0.217 g/l)
- Etapa 5 Vinaza diluida al 70% (17.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 6 Vinaza diluida al 70% (17.5 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgCl<sub>2</sub> (1 g/l)
- Etapa 7 Vinaza diluida al 70% (17.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Co, Ni y Mo
- Etapa 8 Vinaza diluida al 70% (17.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgSO<sub>4</sub> (1.3 g/l), Co, Ni, Mo
- Etapa 9 Vinaza diluida al 60% (17.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgSO<sub>4</sub> (2.6 g/l), Co, Ni, Mo; vinaza de diferente procedencia
- Etapa 10 Vinaza diluida al 60% (18.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgSO<sub>4</sub> (6 g/l), Co, Ni, Mo
- Etapa 11 Vinaza diluida al 60% (20.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 12 Vinaza diluida al 50% (18.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 13 Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 14 Vinaza diluida al 75% (25.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); Fe
- Etapa 15 Vinaza diluida al 75% (24.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni, Mo

Resultados del análisis estadístico:

12   11   15   5   7   8   10   14   3   9   2   13



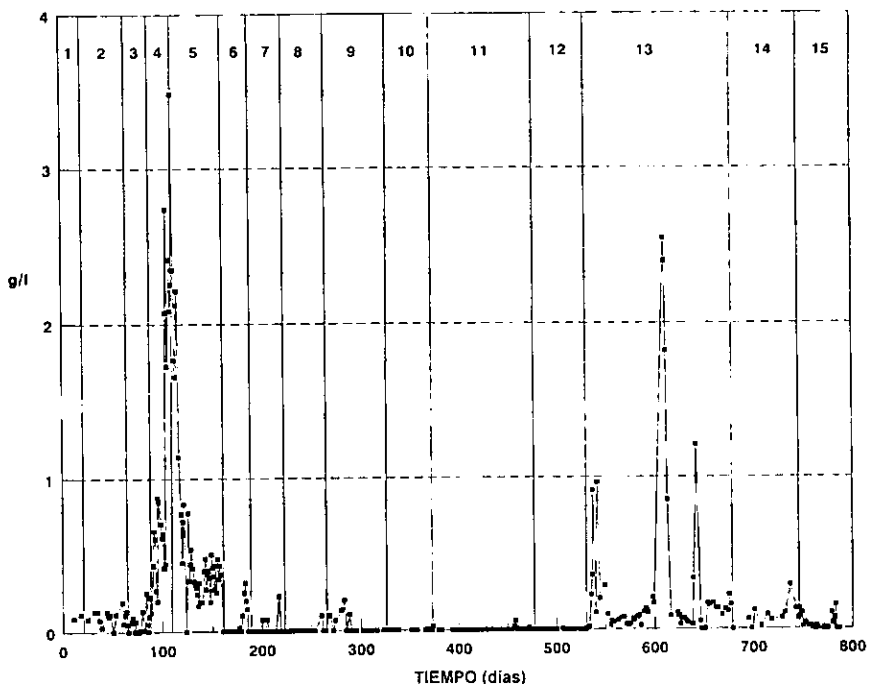


Figura 3 Evolución de la producción de ácido butírico en el reactor UASB-1.

Etapa 1	Rearranque; Vinazas diluidas del 20 al 100% (4.4 a 23 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 2	Vinaza al 100% (22.2 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 3	Vinaza al 100% (22.9 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgCO <sub>3</sub> (0.5 g/l)
Etapa 4	Vinaza al 100% (22.0 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgCl <sub>2</sub> (0.217 g/l)
Etapa 5	Vinaza diluida al 70% (17.9 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 6	Vinaza diluida al 70% (17.5 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgCl <sub>2</sub> (1 g/l)
Etapa 7	Vinaza diluida al 70% (17.4 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + Co, Ni y Mo
Etapa 8	Vinaza diluida al 70% (17.6 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgSO <sub>4</sub> (1.3 g/l), Co, Ni, Mo
Etapa 9	Vinaza diluida al 60% (17.8 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgSO <sub>4</sub> (2.6 g/l), Co, Ni, Mo; vinaza de diferente procedencia
Etapa 10	Vinaza diluida al 60% (18.4 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgSO <sub>4</sub> (6 g/l), Co, Ni, Mo
Etapa 11	Vinaza diluida al 60% (20.7 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 12	Vinaza diluida al 50% (18.9 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 13	Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 14	Vinaza diluida al 75% (25.8 kg DQO/m <sup>3</sup> d); Fe
Etapa 15	Vinaza diluida al 75% (24.8 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni, Mo

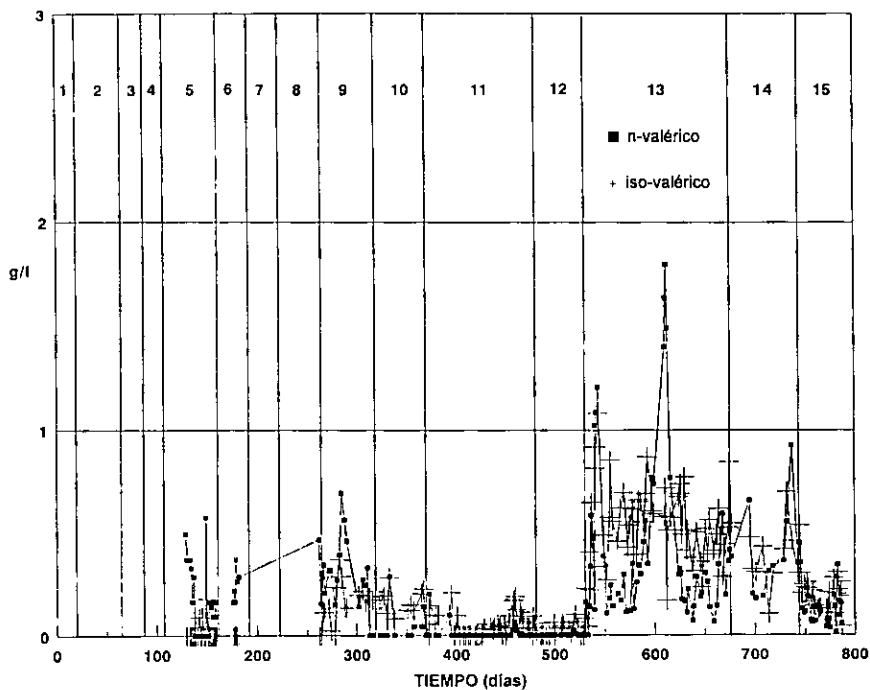


Figura 4 Evolución de la producción de ácido valérico en el reactor UASB-1.

Etapa 1	Rearranque; Vinazas diluidas del 20 al 100% (4.4 a 23 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 2	Vinaza al 100% (22.2 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 3	Vinaza al 100% (22.9 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgCO <sub>3</sub> (0.5 g/l)
Etapa 4	Vinaza al 100% (22.0 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgCl <sub>2</sub> (0.217 g/l)
Etapa 5	Vinaza diluida al 70% (17.9 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 6	Vinaza diluida al 70% (17.5 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgCl <sub>2</sub> (1 g/l)
Etapa 7	Vinaza diluida al 70% (17.4 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + Co, Ni y Mo
Etapa 8	Vinaza diluida al 70% (17.6 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgSO <sub>4</sub> (1.3 g/l), Co, Ni, Mo
Etapa 9	Vinaza diluida al 60% (17.8 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgSO <sub>4</sub> (2.6 g/l), Co, Ni, Mo; vinaza de diferente procedencia
Etapa 10	Vinaza diluida al 60% (18.4 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgSO <sub>4</sub> (6 g/l), Co, Ni, Mo
Etapa 11	Vinaza diluida al 60% (20.7 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 12	Vinaza diluida al 50% (18.9 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 13	Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 14	Vinaza diluida al 75% (25.8 kg DQO/m <sup>3</sup> d); Fe
Etapa 15	Vinaza diluida al 75% (24.8 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni, Mo

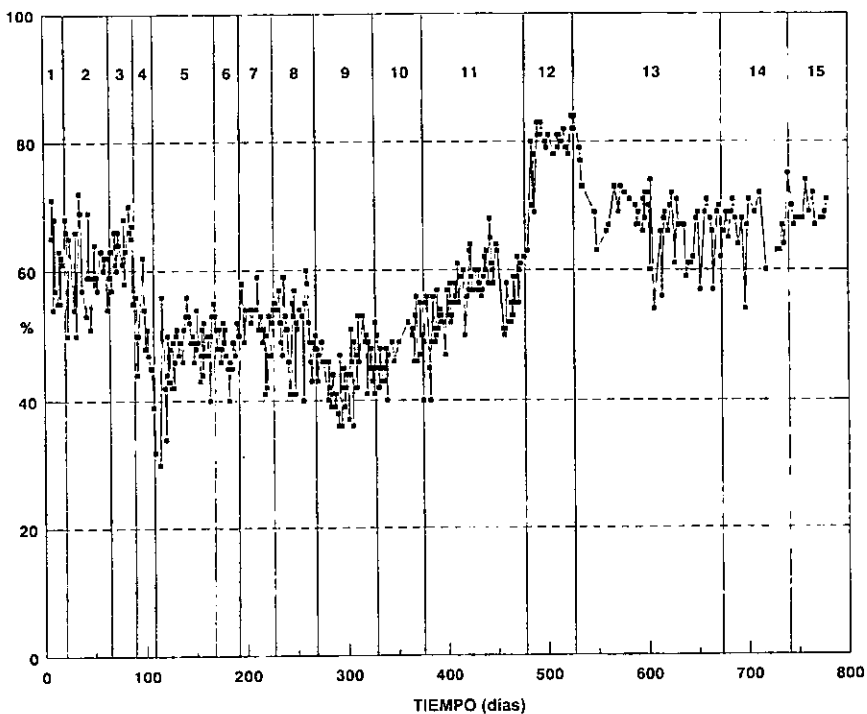


Figura 5 Evolución de la eficiencia de remoción de DQO total en el reactor UASB-1.

Etapa 1	Rearranque; Vinazas diluidas del 20 al 100% (4.4 a 23 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 2	Vinaza al 100% (22.2 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 3	Vinaza al 100% (22.9 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgCO <sub>3</sub> (0.5 g/l)
Etapa 4	Vinaza al 100% (22.0 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgCl <sub>2</sub> (0.217 g/l)
Etapa 5	Vinaza diluida al 70% (17.9 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 6	Vinaza diluida al 70% (17.5 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgCl <sub>2</sub> (1 g/l)
Etapa 7	Vinaza diluida al 70% (17.4 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + Co, Ni y Mo
Etapa 8	Vinaza diluida al 70% (17.6 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgSO <sub>4</sub> (1.3 g/l), Co, Ni, Mo
Etapa 9	Vinaza diluida al 60% (17.8 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgSO <sub>4</sub> (2.6 g/l), Co, Ni, Mo; vinaza de diferente procedencia
Etapa 10	Vinaza diluida al 60% (18.4 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgSO <sub>4</sub> (6 g/l), Co, Ni, Mo
Etapa 11	Vinaza diluida al 60% (20.7 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 12	Vinaza diluida al 50% (18.9 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 13	Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 14	Vinaza diluida al 75% (25.8 kg DQO/m <sup>3</sup> d); Fe
Etapa 15	Vinaza diluida al 75% (24.8 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni, Mo

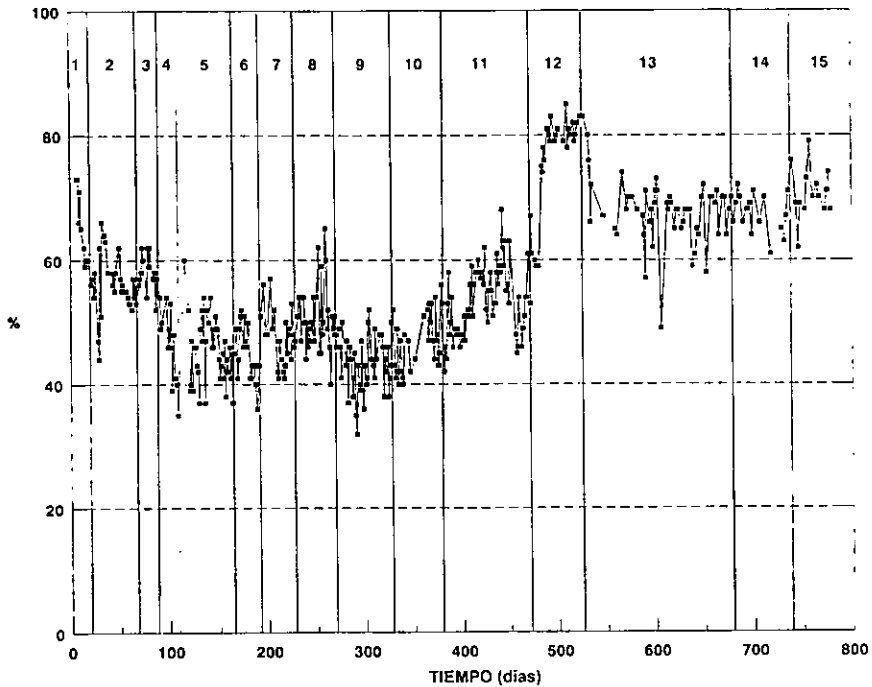


Figura 6 Evolución de la eficiencia de remoción de la DQO soluble en el reactor UASB-1.

- Etapa 1 Rearranque; Vinazas diluidas del 20 al 100% (4.4 a 23 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 2 Vinaza al 100% (22.2 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 3 Vinaza al 100% (22.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgCO<sub>3</sub> (0.5 g/l)
- Etapa 4 Vinaza al 100% (22.0 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgCl<sub>2</sub> (0.217 g/l)
- Etapa 5 Vinaza diluida al 70% (17.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 6 Vinaza diluida al 70% (17.5 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgCl<sub>2</sub> (1 g/l)
- Etapa 7 Vinaza diluida al 70% (17.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Co, Ni y Mo
- Etapa 8 Vinaza diluida al 70% (17.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgSO<sub>4</sub> (1.3 g/l), Co, Ni, Mo
- Etapa 9 Vinaza diluida al 60% (17.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgSO<sub>4</sub> (2.6 g/l), Co, Ni, Mo; vinaza de diferente procedencia
- Etapa 10 Vinaza diluida al 60% (18.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgSO<sub>4</sub> (6 g/l), Co, Ni, Mo
- Etapa 11 Vinaza diluida al 60% (20.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 12 Vinaza diluida al 50% (18.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 13 Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 14 Vinaza diluida al 75% (25.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); Fe
- Etapa 15 Vinaza diluida al 75% (24.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni, Mo

Resultados del análisis estadístico:

9    7    5    10    8    3    2    11    14    13    15    12

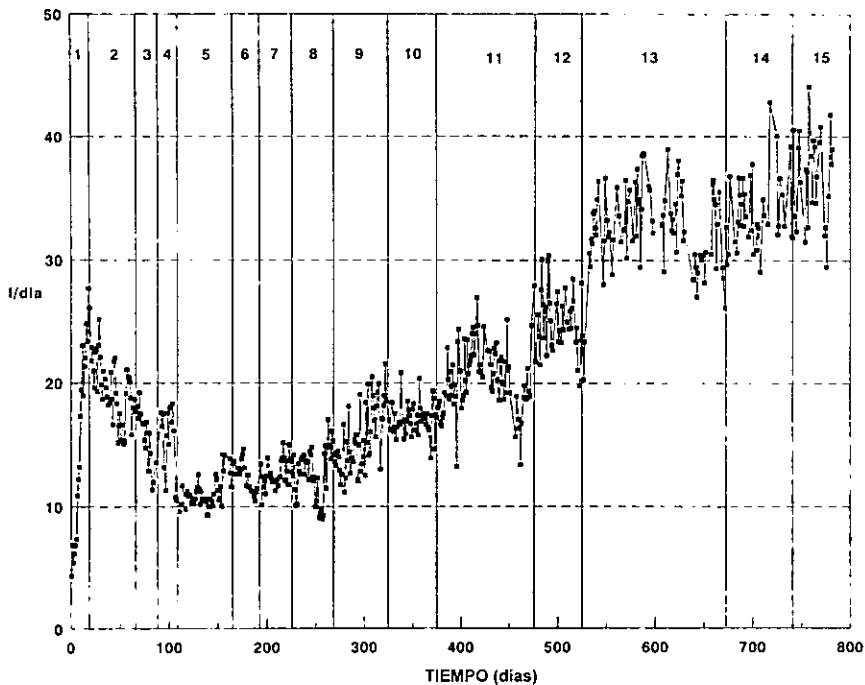


Figura 7 Evolución de la producción de biogás en el reactor UASB-1.

- Etapa 1 Rearranque; Vinazas diluidas del 20 al 100% (4.4 a 23 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 2 Vinaza al 100% (22.2 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 3 Vinaza al 100% (22.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgCO<sub>3</sub> (0.5 g/l)
- Etapa 4 Vinaza al 100% (22.0 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgCl<sub>2</sub> (0.217 g/l)
- Etapa 5 Vinaza diluida al 70% (17.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 6 Vinaza diluida al 70% (17.5 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgCl<sub>2</sub> (1 g/l)
- Etapa 7 Vinaza diluida al 70% (17.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Co, Ni y Mo
- Etapa 8 Vinaza diluida al 70% (17.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgSO<sub>4</sub> (1.3 g/l), Co, Ni, Mo
- Etapa 9 Vinaza diluida al 60% (17.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgSO<sub>4</sub> (2.6 g/l), Co, Ni, Mo; vinaza de diferente procedencia
- Etapa 10 Vinaza diluida al 60% (18.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgSO<sub>4</sub> (6 g/l), Co, Ni, Mo
- Etapa 11 Vinaza diluida al 60% (20.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 12 Vinaza diluida al 50% (18.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 13 Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 14 Vinaza diluida al 75% (25.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); Fe
- Etapa 15 Vinaza diluida al 75% (24.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni, Mo

Resultados del análisis estadístico:

5   8   7   9   10   3   2   11   12   13   14   15

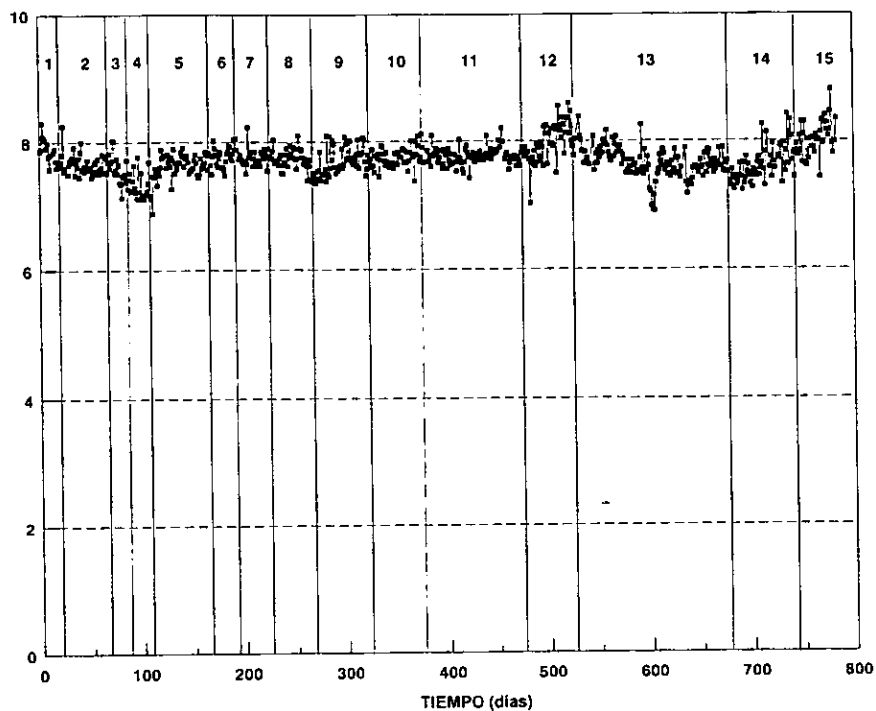


Figura 8 Evolución del pH en el reactor UASB-1.

- Etapa 1      Rearranque; Vinazas diluidas del 20 al 100% (4.4 a 23 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 2      Vinaza al 100% (22.2 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 3      Vinaza al 100% (22.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgCO<sub>3</sub> (0.5 g/l)
- Etapa 4      Vinaza al 100% (22.0 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgCl<sub>2</sub> (0.217 g/l)
- Etapa 5      Vinaza diluida al 70% (17.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 6      Vinaza diluida al 70% (17.5 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgCl<sub>2</sub> (1 g/l)
- Etapa 7      Vinaza diluida al 70% (17.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Co, Ni y Mo
- Etapa 8      Vinaza diluida al 70% (17.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgSO<sub>4</sub> (1.3 g/l), Co, Ni, Mo
- Etapa 9      Vinaza diluida al 60% (17.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgSO<sub>4</sub> (2.6 g/l), Co, Ni, Mo; vinaza de diferente procedencia
- Etapa 10     Vinaza diluida al 60% (18.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgSO<sub>4</sub> (6 g/l), Co, Ni, Mo
- Etapa 11     Vinaza diluida al 60% (20.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 12     Vinaza diluida al 50% (18.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 13     Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 14     Vinaza diluida al 75% (25.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); Fe
- Etapa 15     Vinaza diluida al 75% (24.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni, Mo

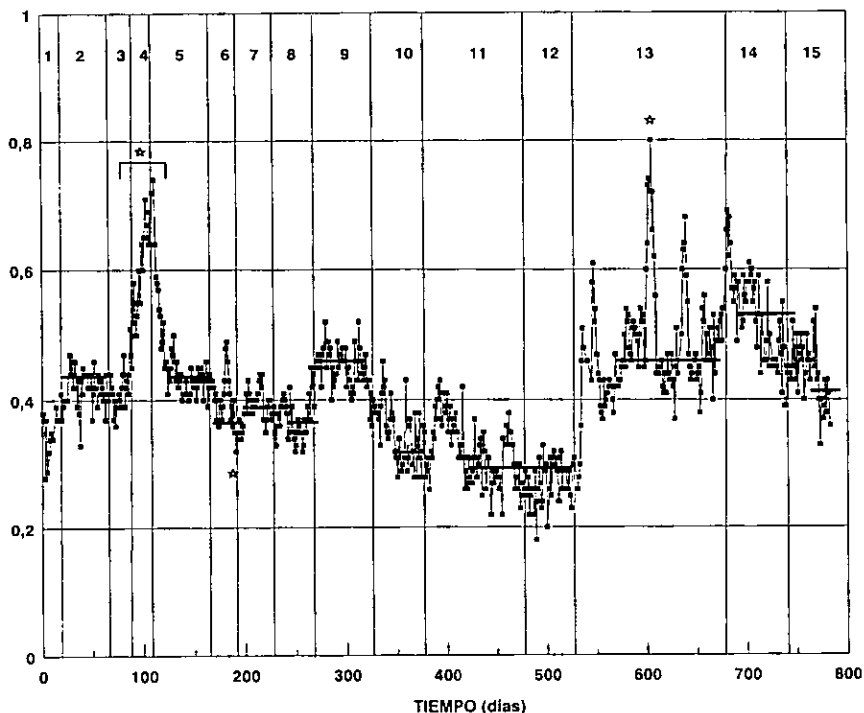


Figura 9 Evolución de la relación de alcalinidades en el reactor UASB-1.

- Etapa 1 Rearranque; Vinazas diluidas del 20 al 100% (4.4 a 23 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
  - Etapa 2 Vinaza al 100% (22.2 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
  - Etapa 3 Vinaza al 100% (22.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgCO<sub>3</sub> (0.5 g/l)
  - Etapa 4 Vinaza al 100% (22.0 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgCl<sub>2</sub> (0.217 g/l)
  - Etapa 5 Vinaza diluida al 70% (17.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
  - Etapa 6 Vinaza diluida al 70% (17.5 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgCl<sub>2</sub> (1 g/l)
  - Etapa 7 Vinaza diluida al 70% (17.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Co, Ni y Mo
  - Etapa 8 Vinaza diluida al 70% (17.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgSO<sub>4</sub> (1.3 g/l), Co, Ni, Mo
  - Etapa 9 Vinaza diluida al 60% (17.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgSO<sub>4</sub> (2.6 g/l), Co, Ni, Mo; vinaza de diferente procedencia
  - Etapa 10 Vinaza diluida al 60% (18.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + MgSO<sub>4</sub> (6 g/l), Co, Ni, Mo
  - Etapa 11 Vinaza diluida al 60% (20.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
  - Etapa 12 Vinaza diluida al 50% (18.9 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
  - Etapa 13 Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
  - Etapa 14 Vinaza diluida al 75% (25.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); Fe
  - Etapa 15 Vinaza diluida al 75% (24.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni, Mo
- \*Problemas con la columna de biogás, taponamiento de mangueras.

Resultados del análisis estadístico:

12    11    10    8    15    7    3    2    5    9    13    14

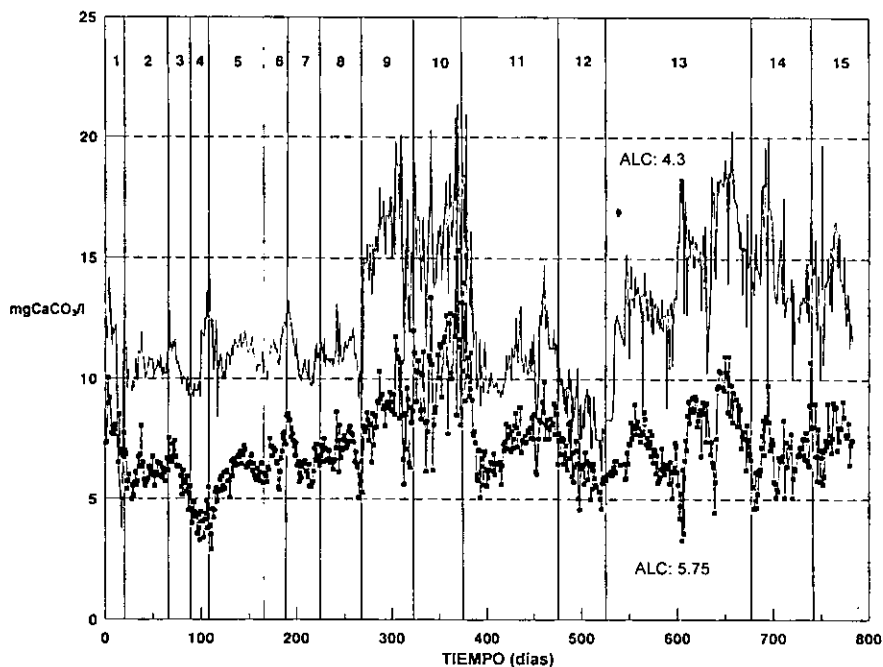


Figura 10 Evolución de la producción de alcalinidad en el reactor UASB-1.

Etapa 1	Rearranque; Vinazas diluidas del 20 al 100% (4.4 a 23 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 2	Vinaza al 100% (22.2 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 3	Vinaza al 100% (22.9 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgCO <sub>3</sub> (0.5 g/l)
Etapa 4	Vinaza al 100% (22.0 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgCl <sub>2</sub> (0.217 g/l)
Etapa 5	Vinaza diluida al 70% (17.9 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 6	Vinaza diluida al 70% (17.5 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgCl <sub>2</sub> (1 g/l)
Etapa 7	Vinaza diluida al 70% (17.4 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + Co, Ni y Mo
Etapa 8	Vinaza diluida al 70% (17.6 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgSO <sub>4</sub> (1.3 g/l), Co, Ni, Mo
Etapa 9	Vinaza diluida al 60% (17.8 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgSO <sub>4</sub> (2.6 g/l), Co, Ni, Mo; vinaza de diferente procedencia
Etapa 10	Vinaza diluida al 60% (18.4 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + MgSO <sub>4</sub> (6 g/l), Co, Ni, Mo
Etapa 11	Vinaza diluida al 60% (20.7 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 12	Vinaza diluida al 50% (18.9 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 13	Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m <sup>3</sup> d)
Etapa 14	Vinaza diluida al 75% (25.8 kg DQO/m <sup>3</sup> d); Fe
Etapa 15	Vinaza diluida al 75% (24.8 kg DQO/m <sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni, Mo



Tabla 1a Características del influente y efluente del reactor UASB-2.

PARAMETROS	ETAPA 1 (1-17 días)*		ETAPA 2 (18-51 días)†		ETAPA 3 (52-94 días)*	
	influyente	efluente	influyente	efluente	influyente	efluente
T	34.2 (1.32, 14, 3.95)	34	34 (0.95, 24.2.79)	35	(0.91, 34.2.60)	
pH	4.44 (0.14, 7.3.15)	7.36 (0.12, 14.1.64)	4.09 (0.30, 26.7.33)	7.54 (0.11, 28.1.45)	7.65 (0.61, 34.7.97)	
ALC. 5.75		2036 (106, 13.5.20)	2192 (318, 28.14.50)	5311	(537, 34.10.1)	
ALC. 4.3		2024 (170, 13.8.39)	2824 (318, 28.11.26)	6766	(412, 35.6.08)	
Rel. alcalinidad		0.30 (0.02, 14.6.66)	0.25 (0.05, 28.20)	0.22	(0.02, 35.9.09)	
DQO <sub>t</sub>	15411 (1012, 12.6.58)	4822 (955, 12.19.8)	18313 (2979, 20.16.26)	4677 (920, 20.19.67)	37868 (2535, 23.6.69)	
DOO <sub>s</sub>	13001(1071, 12.8.23)	3551 (584, 12.16.44)	13711(1853, 20.13.51)	3654 (874, 20.23.91)	29959 (1716, 22.5.72)	
Et		69 (5.6, 12.8.11)		76 (8.1, 20.10.65)	76 (2.9, 23.3.81)	
Es		73 (3.1, 12.4.24)		73 (5.0, 20.6.94)	73 (2.0, 22.2.73)	
SULFUROS		146 (82, 10.56.16)		80 (41, 23.51.25)	57 (34, 26.59.64)	
SULFATOS		0.33 (0.30, 8.90.9)	0.68 (0.48, 18.70.58)	0.15 (0.14, 18.93.3)	2.19 (1.28, 17.58.44)	
ST	14333 (58, 6.0.40)	8800 (654, 6.6.29)	15686 (1892, 13.12.06)	8420 (457, 13.5.42)	37284 (2640, 15.7.08)	
STV	10130 (397, 6.3.91)	3910 (258, 6.6.59)	11146 (1687, 13.15.1)	3560 (307, 13.8.62)	26109 (2592, 15.9.92)	
STF	4203 (246, 6.5.9)	4890 (488, 6.9.97)	4540 (329, 13.7.24)	4860 (489, 13.10)	11081 (728, 15.6.56)	
SST	2896 (211, 6.7.28)	1284 (272, 6.21.18)	4328 (2168, 12.50)	1142 (313, 9.27.40)	8963 (1930, 15.2.15)	
SSV	2768 (91, 6.3.28)	1171 (175, 6.14.94)	4055 (1992, 12.49.12)	964 (285, 9.29.56)	7859 (1861, 15.23.6)	
SSF	128 (61, 6.47.65)	112 (84, 6.7.5)	273 (233, 12.85.34)	178 (154, 9.86.51)	1104 (192, 15.17.3)	
BIOGAS		3.4 (0.37, 16.10.88)		2.8 (0.687, 27.24.53)	7.97 (1.21, 32.15.1)	
BIOGAS (TPN)		2.34		1.91	5.36	
CH4		62 (4.3, 14.6.94)		58 (5.0, 24.8.82)	63 (7.4, 3311.7)	
CO2		38 (9.3, 15.24.47)		42 (5.8, 24.8.80)	37 (0.8, 34.2.16)	
TRH		3.53 (0.41, 7.11.61)		3.25 (0.37, 29.11.38)	3.54 (0.71, 34.20)	
REDOX		-401 (7.0, 2.1.74)		-414 (56, 6.13.52)	-418 (9.4, 10.2.24)	
CARGA ORGANICA	kg DQO/m <sup>3</sup> d	4.3		5.6	10.6	
RENDIMIENTO	l CH <sub>4</sub> /g DQOrem	0.2		0.12	0.17	
ACETICO	mg/l	NA		55 (42, 7.76.36)	152 (4, 13.2.63)	
PROPIONICO	mg/l	NA		38 (8.5, 7.22.96)	42 (14, 13.33.3)	
BUTIRICO	mg/l	NA		ND	ND	
N-VALERICO	mg/L	NA		NA	NA	
I-VALERICO	mg/l	NA		NA	NA	

ND: No Detectado, NA No Analizado. Entre paréntesis: (Desviación estándar, Número de datos, Coeficiente de variabilidad en %). \* : Días de operación.  
E eficiencia de remoción en DQO total (t) o soluble (s).

Tabla 1b Características del influente y efluente del reactor UASB-2.

PARAMETROS	ETAPA 4 (95-114 días)*		ETAPA 5 (116-265 días)*		ETAPA 6 (266-345 días)*	
	influyente	efluente	influyente	efluente	influyente	efluente
T		34.1 (0.58, 20, 1.70)		34.1 (1.0, 110.2,93)		35.6 (0.53, 48, 1.48)
pH		7.61 (0.11,21,1.44)	4.18 (0.33, 112.7,89)	7.56 (0.11, 123,1,45)	5.19 (0.26, 56,5,0)	7.61 (0.17, 58,2,22)
ALC. 5.75		6826 (955, 20,13,9)		6534 (806, 124,12,3)		7163 (1408, 58,19,6)
ALC. 4.3		8895 (1112, 20,12,5)		10985 (877, 124,7,98)		13967 (2048, 58,14,6)
Rel. alcalinidad		0.23 (0.02, 20,8,6)		0.40 (0.02, 124,5,0)		0.48 (0.03, 58,6,2)
DQO1	49152 (12209, 14,24,8)	15119 (6806, 15,45)	61125 (7050, 95,11,5)	34191 (3610, 66,10,5)	63912 (4494, 47,7,03)	35754 (636, 47,1,77)
DQOs	42351 (7922, 14,18,7)	14181 (6891, 14,48,5)	53525 (3928, 94,7,33)	32110 (3138, 96,9,77)	58141 (4094, 47,7,04)	33743 (3967,11,7)
Et		71 (3.6, 12,5,0)		46 (6.2, 96,13,4)		44 (4.6, 47,10,9)
Es		71 (4.3, 13,6,0)		40 (6.0, 95,15)		42 (5.4, 47,12,9)
SULFUROS		61 (17, 8,27,8)		145 (56, 65,38,6)		121 (27, 13,22,3)
SULFATOS		1.69 (1.46, 6,86,9)	0.47 (0.29, 8,61,7)	2.85 (1.8, 55,63,1)	0.31 (0.24, 53,77,4)	1.8 (0.67, 11,37,2)
ST	57024 (12151, 11,21,3)	28416 (9479, 11,33,3)	66526 (4291, 64,6,45)	44817 (4151, 63,9,26)	69587 (4276, 49,6,14)	41325 (2391, 49,5,78)
STV	38520 (16894, 11,43,3)	11632 (6210, 11,53,3)	44662 (3792, 64,8,45)	20032 (2776, 63,13,8)	53070 (3962, 49,7,46)	23880 (1899, 49,7,95)
STF	18504 (5900, 11,31,8)	16784 (3853, 11,22,9)	21684 (955, 64,4,4)	24785 (3148, 63,12,7)	16517 (921, 49,5,7)	17445 (1427, 49,8,17)
SST	9548 (3443, 10,36)	4508 (5389, 10,119)	9710 (3245, 64,35,4)	4823 (624, 62,12,9)	8788 (2865, 49,32,6)	2645 (1562, 49,58)
SSV	7388 (2684, 10,36,3)	2814 (3581, 10,127)	7519 (2601, 64,34,5)	3352 (1124, 49,30,8)	6878 (2124, 49,30,8)	2190 (1185, 49,54,1)
SSF	2162 (841, 10,38,9)	1694 (1886, 10,111)	2191 (1411, 64,64,3)	1471 (572, 62,38,8)	1910 (786, 49,41,1)	455 (435, 49,95,6)
BIOGAS		14.3 (2.7, 20,18,8)		12.9 (1.7, 106,13,1)		16 (2.8, 51,17,5)
BIOGAS (TPN)		9.66 (4.37, 21,8,74)		8.74 (6.25, 96,13,5)		10.9 (5.5, 57,10,3)
CH4		50 (5.42, 21,10,6)		46 (4.9, 96,13,5)		46 (5.4, 57,11,7)
CO2		3.24 (0.49, 21,15,1)		3.53 (0.43, 120,12,1)		3.39 (0.48, 58,14,1)
TRH		-413 (6.7, 5,1,62)		-461 (17, 21,3,6)		-420 (4.7, 3,1,11)
REDOX		15.1		17.3		18.8
CARGA ORGANICA		kg DQO/m3 d		0.21		0.3
RENDIMIENTO		1 CH4g, DQOrem		807 (352, 70,43,6)		1121 (627, 19,55,99)
AGETICO		mg/l		4085 (1207, 70,29,4)		5302 (1268, 19,23,9)
PROPIONICO		mg/l		85 (24, 70,1,45)		44 (31, 19,138)
BUTIRICO		mg/l		27 (19, 24,70,3)		182 (75, 17,41,2)
N-VALERICO		mg/L		NA		365 (154, 18,42,1)
I-VALERICO		mg/l		63 (2, 24,3,17)		

ND: No Detectado, NA No Analizado. Entre paréntesis: (Desviación estándar, Número de datos, Coeficiente de variabilidad en %), \*: Días de operación.  
E: eficiencia de remoción en DQO total (t) o soluble (s).

Tabla 1c Características del influente y efluente del reactor UASB-2.

PARAMETROS	ETAPA 7 (346-485 días)		ETAPA 8 (486-533 días)		ETAPA 9 (534-681 días)	
	influyente	efluente	influyente	efluente	influyente	efluente
T		35.3 (0.66, 90, 1.86)		35.2 (0.73, 36, 2.08)		33 (1.52, 59, 4.60)
pH	4.72 (0.10, 86.2.11)	7.8 (0.12, 81.1.54)	4.41 (0.21, 39.4.76)	7.9 (0.26, 39.3.29)	4.54 (0.29, 75.6.38)	7.91 (0.22, 77.2.76)
ALC. 5.75		8974 (1574, 89.17.5)		6932 (1376, 40.19.8)		9712 (1694, 76.17.4)
ALC. 4.3		12391 (1941, 89.15.6)		10792 (1103, 40.10.2)		12728 (1774, 76.13.9)
Rel. alcalinidad		0.28 (0.04, 88.14.2)		0.24 (0.03, 40.12.5)		0.34 (0.03, 78.8.82)
DQO	69025 (3791, 68.5.49)	28043 (2633, 68.7.38)	66134 (2658, 24.4.01)	14690 (11507, 22.78.3)	94274 (7085, 29.7.51)	25029 (4200, 78.16.7)
DQOs	61852 (3147, 68.5.08)	26845 (2786, 68.10.4)	60620 (2641, 24.4.35)	11106 (1083, 23.9.75)	81614 (2671, 29.3.27)	22990 (3512, 29.15.2)
E <sub>s</sub>		59 (4.1, 68.6.94)		81 (2.0, 22.2.46)		73 (4.7, 29.6.44)
%		57 (4.4, 68.7.71)		82 (2.0, 22.2.43)		73 (4.2, 29.5.75)
SULFUROS		82 (29, 27, 35.3)		64 (14, 2.21.8)		123 (44, 13.35.7)
SULFATOS	1.9 (0.69, 24.36.3)	0.17 (0.16, 24.94.1)	0.71 (0.51, 12.71.8)	0.20 (0.22, 12.11.0)	1.9 (0.78, 18.41.05)	0.27 (0.24, 18.88.8)
ST	73201 (4038, 67.5.51)	34852 (3534, 67.10.1)	68485 (3417, 24.4.98)	19972 (753, 23.3.77)	94531 (18250, 25.19.3)	31999 (3282, 25.10.2)
STV	57325 (3517, 67.6.13)	20082 (1354, 67.6.74)	56534 (3356, 24.5.9)	9734 (670, 24.6.88)	77148 (7100, 25.9.20)	16262 (2675, 25.16.4)
STF	15876 (3117, 67.19.6)	14770 (3241, 67.21.9)	11851 (407, 23.3.4)	10238 (440, 24.4.29)	17383 (1572, 25.9.04)	15737 (1843, 25.11.1)
SST	10582 (3762, 65.35.5)	2640 (1137, 66.4.3)	8544 (1506, 22.17.6)	1895 (1522, 22.80.3)	11652 (4615, 24.41.3)	3174 (1735, 24.54.6)
SSV	8107 (2732, 64.33.6)	2051 (694, 66.33.8)	7127 (1193, 22.16.7)	1512 (271, 22.17.9)	9473 (3967, 24.41.8)	2425 (1192, 24.49.1)
SSF	2480 (1113, 64.44.8)	589 (553, 66.93.8)	1417 (320, 22.22.5)	383 (122, 22.31.8)	2179 (863, 24.39.6)	749 (342, 24.45.6)
BIOGAS		21.4 (2.8, 82.13.1)		22 (6.9, 28.31.3)		28.5 (6.9, 70.23.3)
BIOGAS (TPN)		15		14.8		20
CH <sub>4</sub>		58 (5.5, 76.9.48)		62 (7.1, 37.11.4)		58 (5.9, 75.10.1)
CO <sub>2</sub>		42 (7, 76.16.6)		38 (3.8, 38.9.74)		42 (5.9, 75.14.0)
TRH		3.14 (0.39, 90.12.4)		3.40 (0.74, 40.21.7)		3.52 (0.55, 76.15.6)
REDOX	mV	-405 (14, 29.3.45)		-386 (6.5, 32.1.68)		-339 (39.9, 11.5)
CARGA ORGANICA	kgDQO/m <sup>3</sup> d	22		19.4		26.7
RENDIMIENTO	IC-H4/igDQOrem	0.3		0.26		0.25
ACETICO	mg/l	143 (102, 56.71.3)		91 (44, 18.48.3)		375 (197, 30.52.5)
PROPIONICO	mg/l	257 (177, 56.107)		144 (113, 18.78.4)		2588 (1232, 30.47.6)
BUTIRICO	mg/l	ND		ND		72 (303, 30.41.6)
N-VALERICO	mg/l	ND		ND		109 (205, 29.96.3)
i-VALERICO	mg/l	21 (31, 54.14.7)		2.52 (2.2, 18.87.3)		270 (199, 29.73.3)

ND: No Detectado, NA No Analizado. Entre paréntesis: (Desviación estándar, Número de datos, Coeficiente de variabilidad en %), \*: Días de operación.  
E: eficiencia de remoción en DQO total (t) o soluble (s).

Tabla 2 Actividad metanógena del lodo del reactor UASB-2.

ETAPAS	Consumo de sustrato g AGV/g SSV d			Producción de metano g CH <sub>4</sub> -DQO/g SSV d		
	Acético	Propiónico	Butírico	Acético	Propiónico	Butírico
2	0.16	---	---	0.17	---	---
4	0.23	---	---	0.15	---	---
5	0.21	0.05	0.05	0.13	0.08	0.10
6	0.21	0.04	0.06	0.36	0.09	0.12
7	0.32	0.16	0.11	0.52	0.32	0.38
8	0.32	0.18	0.12	0.51	0.29	0.35
9	0.17	0.15	0.13	0.21	0.17	0.19

Tabla 3 Cuantificación de los diversos grupos microbianos en el lodo del reactor UASB-2.

Grupo bacterias	Etapa 2		Etapa 5		Etapa 6		Etapa 7		Etapa 8		Etapa 9	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Bacterias fermentativas	6E14	1E13	2E15	5E13	2E14	7E12	1E15	4E13	1E13	5E11	1E11	6E9
Bacterias utilizadoras de propiónico	5E11	1E10	1E5	2E3	1E9	3E7	1E8	4E6	2E7	1E6	1E7	6E5
Bacterias utilizadoras de butírico	2E9	4E7	4E8	1E7	4E9	1E8	1E8	4E6	2E8	1E7	8E8	5E7
Metanógenas acetoclásticas	1E11	2E9	1E8	2E6	1E7	3E5	4E7	1E6	1E7	5E5	2E6	1E5
Metanógenas hidrogenófilas	1E11	2E9	2E10	5E8	2E11	7E9	2E11	9E9	1E11	5E9	1E11	6E9
Sulfatorreductoras	1E11	2E9	1E11	2E9	1E11	3E9	2E10	9E8	1E10	5E8	1E13	6E11

A = NMP/ g SSV; B = NMP/ ml

Tabla 4 Promedio de la concentración de metales en el influente y efluente en el reactor UASB-2 (mg/l) y porcentajes de retención.

Etapas		Na	K	Ca	Fe	Mg	Co	Ni
1	INF.	241	1290	NA	19.8	99	ND	ND
	EFL.	210 (13%)	1430	NA	4 (29%)	98 (1%)	ND	ND
2	INF.	209	1439	NA	18.5	139	ND	ND
	EFL.	181 (13%)	1896	NA	15 (19%)	100 (28%)	ND	ND
3	INF.	345	3942	NA	28.5	243	ND	ND
	EFL.	340 (1.4%)	4480	NA	7 (35%)	192 (21%)	ND	ND
4	INF.	380	5886	NA	41	250	ND	ND
	EFL.	301 (21%)	6214	NA	32 (22%)	246 (1.6%)	ND	ND
5	INF.	478	7844	1260	50	440	ND	ND
	EFL.	472 (10%)	9257	860 (32%)	15 (70%)	380 (14%)	ND	ND
6	INF.	336	4593	3236	41	632	ND	ND
	EFL.	233 (19%)	6425	1826 (43%)	14 (65%)	559 (11%)	ND	ND
7	INF.	322	4566	3398	150	522	9.28	15
	EFL.	264 (18%)	5680	1128 (66%)	24 (84%)	455 (12%)	1.76 (81%)	4 (72%)
8	INFL.	251	3401	2320	125	677	10	16
	EFL.	236 (6%)	4246	788 (66%)	19 (85%)	449 (34%)	2 (80%)	4 (75%)
9	INF.	634	4656	3272	135	832	10	16
	EFL.	507 (20%)	5652	1094 (66%)	27 (80%)	596 (28%)	1.4 (86%)	4 (75%)

NA, No Analizado; ND, No Detectado. El límite de detección del espectrofómeto de absorción atómica, modelo 1100 de Parkin Elmer, fue de 0.01 mg/l para el Co ( $\lambda = 240.7$  nm), de 0.009 mg/l para el Ni ( $\lambda = 323$  nm) y de 0.03 mg/l para el Mo ( $\lambda = 313.3$  nm).

Los valores de Mo no se reportan tampoco en el influente debido a que se adicionó 0.2 mg/l, pero al preparar las muestras para introducir al espectrofotómetro se realizó una dilución de 20, lo que llevó a la concentración fuera del límite de detección (concentraciones límites de detección para el estudio considerando la dilución 1 a 20: Co, 0.2 mg/l; Ni, 0.18 mg/l; Mo, 0.6 mg/l).

Tabla 5 Especiación de metales en el lodo del reactor UASB-2 (mg metal/g SST).

	Etapas	Na	K	Ca	Mg	Fe	Co	Ni
Intercambiables	2	8.5	--	NA	3.9	1.0	ND	ND
	5	10.1	--	NA	3.96	0.30	ND	ND
	6	5.1	--	NA	1.06	0.21	ND	ND
	7	2.36	--	4.1	6.72	0.68	0.16	0.05
	8	1.64	--	4.37	5.27	0.23	0.12	0.06
	9	1.91	--	4.38	3.74	0.12	0.08	0.04
Absorbidos	2	13	--	NA	0.22	0.99	ND	ND
	5	24	--	NA	0.02	0.19	ND	ND
	6	1.9	--	NA	0.04	0.15	ND	ND
	7	0.91	--	2.76	0.01	0.22	0.10	0.07
	8	1.1	--	2.23	0.009	0.29	0.09	0.06
	9	0.67	--	2.41	0.008	0.05	0.08	0.02
En materia Orgánica	2	--	32	NA	0.11	1.3	ND	ND
	5	--	323	NA	0.14	0.9	ND	ND
	6	--	121	NA	0.08	0.53	ND	ND
	7	--	53	2.70	1.02	0.67	0.12	0.08
	8	--	83	3.27	1.64	0.92	0.10	0.12
	9	--	32	4.07	1.66	0.41	0.05	0.04
Carbonatos	2	--	4.8	NA	0.14	2.0	ND	ND
	5	--	19	NA	0.17	0.20	ND	ND
	6	--	9.4	NA	0.14	0.25	ND	ND
	7	--	5.6	27.5	1.55	3.59	0.21	0.61
	8	--	6.9	45.7	2.60	3.29	0.10	0.31
	9	--	3.7	52.7	2.33	1.85	0.05	0.10
Sulfuros	2	4.0	16	NA	0.39	1.7	ND	ND
	5	12	6.7	NA	0.04	0.20	ND	ND
	6	32	ND	NA	0.05	0.23	ND	ND
	7	24	6.28	57	4.42	2.26	0.38	0.61
	8	12	3.1	72	5.09	3.12	0.32	0.47
	9	14	1.04	105	9.09	9.30	0.26	0.72

NA: No Analizado; ND: No Detectado; --: Se empleo  $\text{KNO}_3$ , KF,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  y EDTA para la extracción, por lo que no se reportan estas formas, dada la interferencia del reactivo. El límite de detección del espectrofómeto de absorción atómica, modelo 1100 de Parkin Elmer, fue de 0.01 mg/l para el Co ( $\lambda = 240.7 \text{ nm}$ ), de 0.009 mg/l para el Ni ( $\lambda = 323 \text{ nm}$ ) y de 0.03 mg/l para el Mo ( $\lambda = 313.3 \text{ nm}$ ). Los valores de Mo no se reportan debido a que se adicionó 0.2 mg/l en el influente, pero al preparar las muestras para introducir al espectrofómeto se realizó una dilución de 50, lo que llevó la concentración fuera del límite de detección (concentraciones límites de detección para el estudio considerando la dilución 1 a 50: Co, 0.5 mg/l; Ni, 0.45 mg/l; Mo, 1.5 mg/l).

Tabla 6 Concentración de sulfuros y remoción de sulfatos en el reactor UASB-2.

ETAPAS	pH en el reactor	Sulfatos (g/l)	%Remoción $SO_4^{2-}$	Sulfuros totales <sup>1</sup> (mg/l)	H <sub>2</sub> S no ionizados <sup>2</sup> (mg/l)
1	7.34	0.33	92	146	37
2	7.54	0.68	78	80	14
3	7.65	2.19	86	57	8
4	7.61	1.69	75	61	8.8
5	7.56	2.85	89	145	15
6	7.71	1.8	92	121	13
7	7.8	1.9	91	82	8.2
8	7.9	0.71	72	64	5.4
9	7.9	1.9	86	123	9.8

1 Sulfuros totales (H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>) en la fase líquida

2 La concentración de sulfuros no ionizados (H<sub>2</sub>S) fue obtenida a partir del pH de la muestra y del pKa de la reacción  $H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^-$ , el cual fue corregido por temperatura y conductividad. El cálculo de pH-pKa fue interpolado en la Figura 4500-S<sup>2-</sup>:2 que corresponde a las de proporciones de H<sub>2</sub>S y HS<sup>-</sup> de sulfuros disueltos que se presenta en el Standard Methods (APHA, 1990).

Tabla 7 Concentración de sólidos en el lodo del reactor UASB-2 (mg/l).

ETAPAS	SST	SSV	SSF
2	33050	22600 (68%)	10450 (32%)
5	39875	27175 (68%)	12700 (32%)
6	52833	35950 (68%)	16883 (32%)
7	89840	46725 (52%)	43115 (48%)
8	12480	55400 (45%)	69080 (55%)
9	187806	63767 (34%)	124039 (66%)



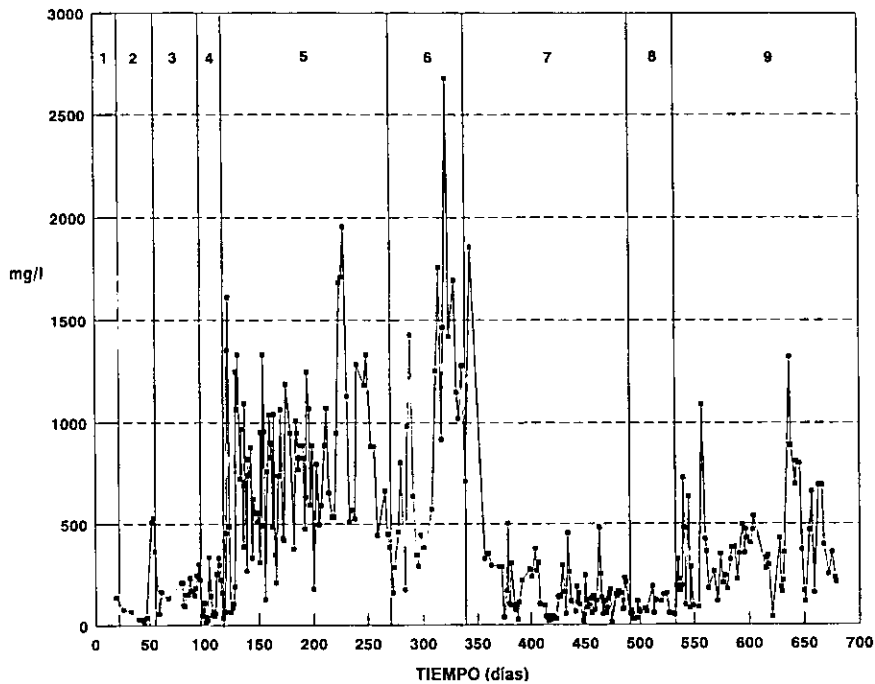


Figura 1 Evolución de la producción de ácido acético en el reactor UASB-2.

- Etapa 1 Vinaza diluida al 20% (4.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d); sin lavador de gas
- Etapa 2 Vinaza diluida al 20% (5.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d); con lavador de gas
- Etapa 3 Vinaza diluida al 50% (10.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 4 Vinaza diluida al 60% (15.1 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 5 Vinaza diluida al 70% (17.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 6 Vinaza diluida al 60% (18.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); vinaza de diferente procedencia
- Etapa 7 Vinaza diluida al 60% (22 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- Etapa 8 Vinaza diluida al 50% (19.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- Etapa 9 Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo

Resultados del análisis estadístico:

2      8      4      7      3      9      5      6

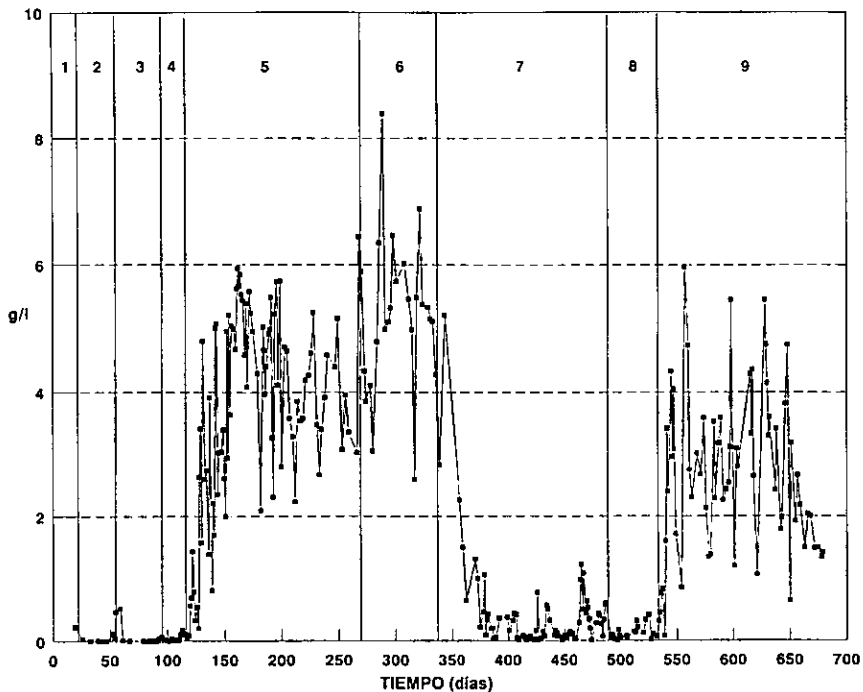


Figura 2 Evolución de la producción de ácido propiónico en el reactor UASB-2.

- Etapa 1 Vinaza diluida al 20% (4.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d); sin lavador de gas
- Etapa 2 Vinaza diluida al 20% (5.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d); con lavador de gas
- Etapa 3 Vinaza diluida al 50% (10.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 4 Vinaza diluida al 60% (15.1 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 5 Vinaza diluida al 70% (17.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 6 Vinaza diluida al 60% (18.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); vinaza de diferente procedencia
- Etapa 7 Vinaza diluida al 60% (22 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- Etapa 8 Vinaza diluida al 50% (19.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- Etapa 9 Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo

Resultados del análisis estadístico:

3      2      4      8      7      9      5      6

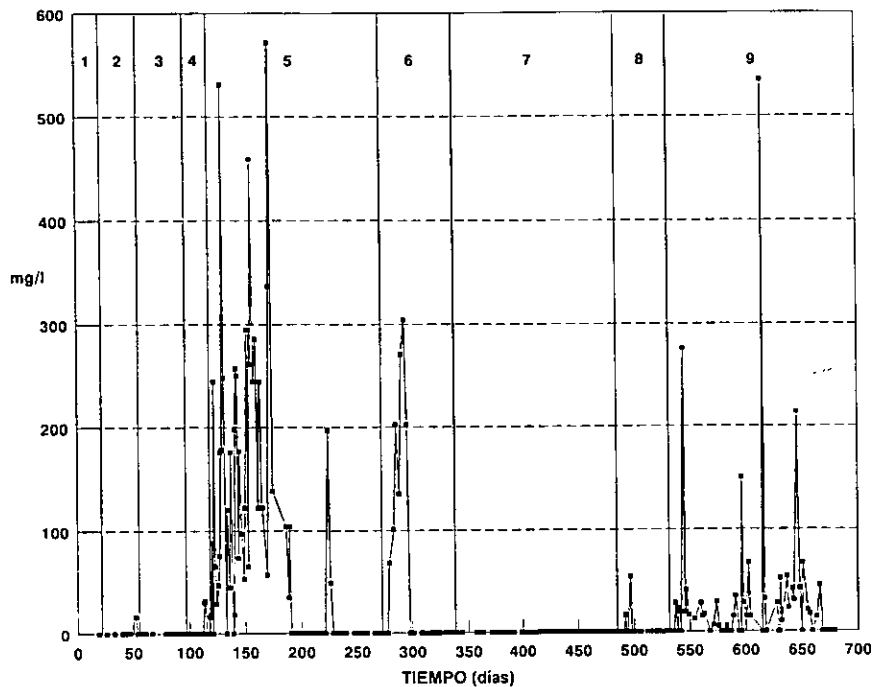


Figura 3 Evolución de la producción de ácido butírico en el reactor UASB-2.

- Etapa 1 Vinaza diluida al 20% (4.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d); sin lavador de gas
- Etapa 2 Vinaza diluida al 20% (5.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d); con lavador de gas
- Etapa 3 Vinaza diluida al 50% (10.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 4 Vinaza diluida al 60% (15.1 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 5 Vinaza diluida al 70% (17.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 6 Vinaza diluida al 60% (18.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); vinaza de diferente procedencia
- Etapa 7 Vinaza diluida al 60% (22 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- Etapa 8 Vinaza diluida al 50% (19.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- Etapa 9 Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo

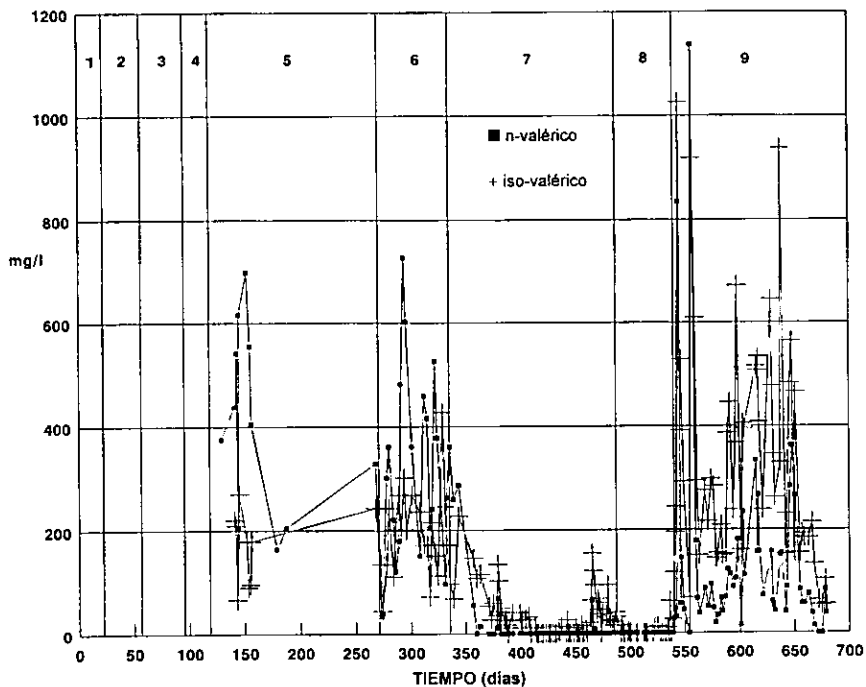


Figura 4 Evolución de la producción de ácido valérico en el reactor UASB-2.

- Etapa 1 Vinaza diluida al 20% (4.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d); sin lavador de gas
- Etapa 2 Vinaza diluida al 20% (5.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d); con lavador de gas
- Etapa 3 Vinaza diluida al 50% (10.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 4 Vinaza diluida al 60% (15.1 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 5 Vinaza diluida al 70% (17.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 6 Vinaza diluida al 60% (18.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); vinaza de diferente procedencia
- Etapa 7 Vinaza diluida al 60% (22 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- Etapa 8 Vinaza diluida al 50% (19.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- Etapa 9 Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo

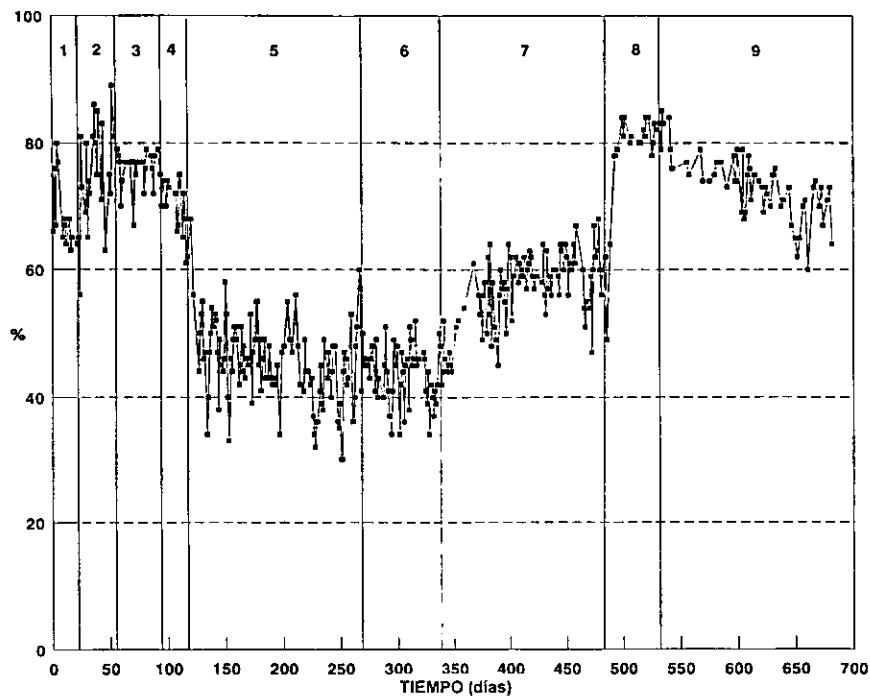


Figura 5 Evolución de la eficiencia de remoción de DQO total en el reactor UASB-2.

- Etapa 1 Vinaza diluida al 20% (4.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d); sin lavador de gas
- Etapa 2 Vinaza diluida al 20% (5.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d); con lavador de gas
- Etapa 3 Vinaza diluida al 50% (10.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 4 Vinaza diluida al 60% (15.1 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 5 Vinaza diluida al 70% (17.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 6 Vinaza diluida al 60% (18.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); vinaza de diferente procedencia
- Etapa 7 Vinaza diluida al 60% (22 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- Etapa 8 Vinaza diluida al 50% (19.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- Etapa 9 Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo

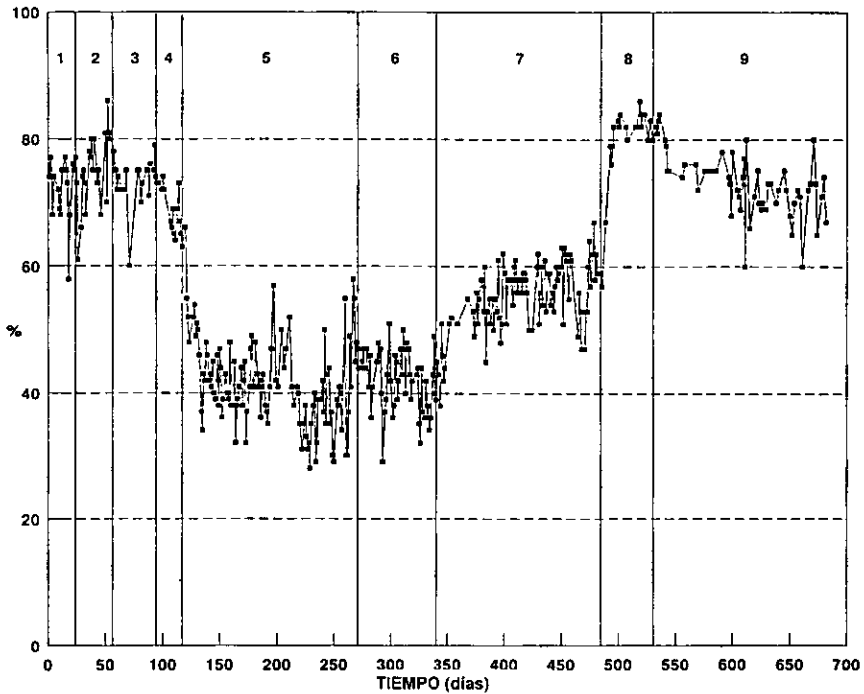


Figura 6 Evolución de la remoción de DQO soluble en el reactor UASB-2.

- Etapa 1 Vinaza diluida al 20% (4.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d); sin lavador de gas
- Etapa 2 Vinaza diluida al 20% (5.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d); con lavador de gas
- Etapa 3 Vinaza diluida al 50% (10.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 4 Vinaza diluida al 60% (15.1 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 5 Vinaza diluida al 70% (17.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 6 Vinaza diluida al 60% (18.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); vinaza de diferente procedencia
- Etapa 7 Vinaza diluida al 60% (22 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- Etapa 8 Vinaza diluida al 50% (19.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- Etapa 9 Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo

Resultados del análisis estadístico:

5      6      7      4      1      2      9      3      8

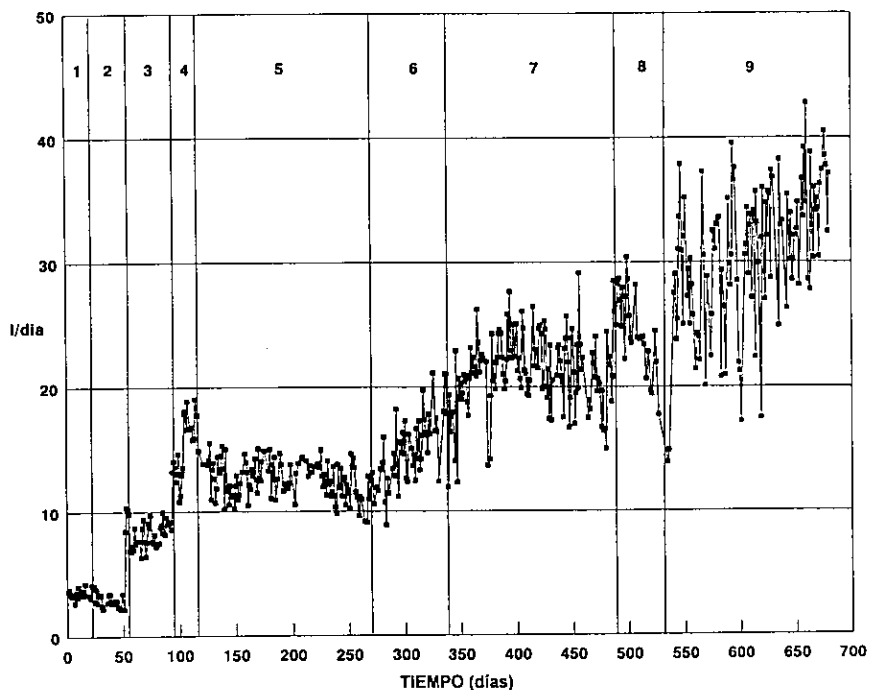
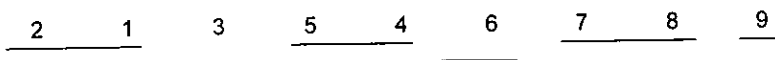


Figura 7 Evolución de la producción de biogás en el reactor UASB-2.

- Etapa 1 Vinaza diluida al 20% (4.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d); sin lavador de gas
- Etapa 2 Vinaza diluida al 20% (5.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d); con lavador de gas
- Etapa 3 Vinaza diluida al 50% (10.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 4 Vinaza diluida al 60% (15.1 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 5 Vinaza diluida al 70% (17.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 6 Vinaza diluida al 60% (18.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); vinaza de diferente procedencia
- Etapa 7 Vinaza diluida al 60% (22 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- Etapa 8 Vinaza diluida al 50% (19.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- Etapa 9 Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo

Resultados del análisis estadístico:



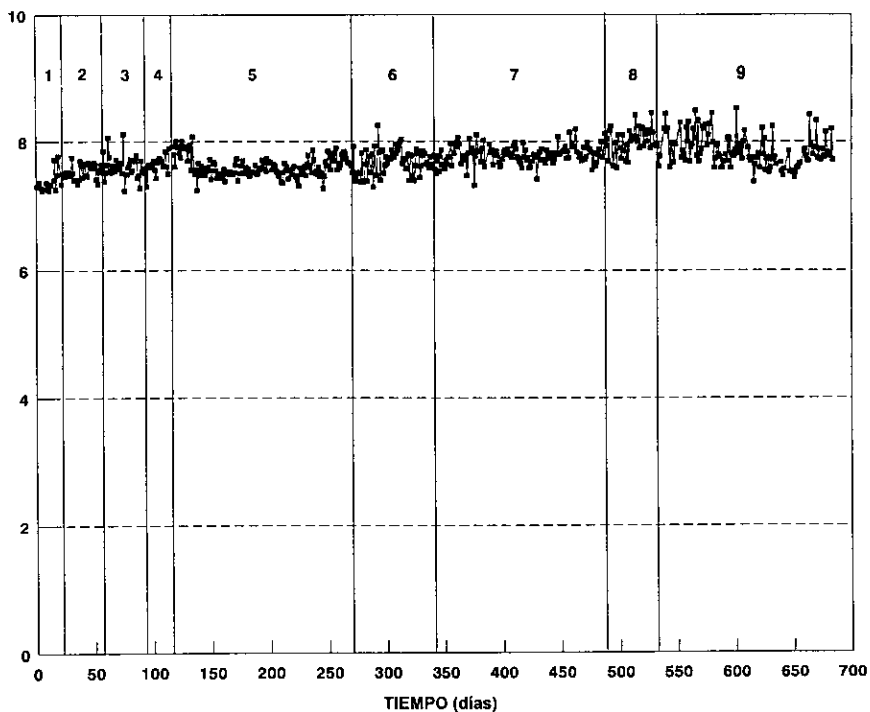


Figura 8 Evolución del pH en el reactor UASB-2.

- Etapa 1 Vinaza diluida al 20% (4.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d); sin lavador de gas
- Etapa 2 Vinaza diluida al 20% (5.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d); con lavador de gas
- Etapa 3 Vinaza diluida al 50% (10.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 4 Vinaza diluida al 60% (15.1 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 5 Vinaza diluida al 70% (17.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 6 Vinaza diluida al 60% (18.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); vinaza de diferente procedencia
- Etapa 7 Vinaza diluida al 60% (22 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- Etapa 8 Vinaza diluida al 50% (19.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- Etapa 9 Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo



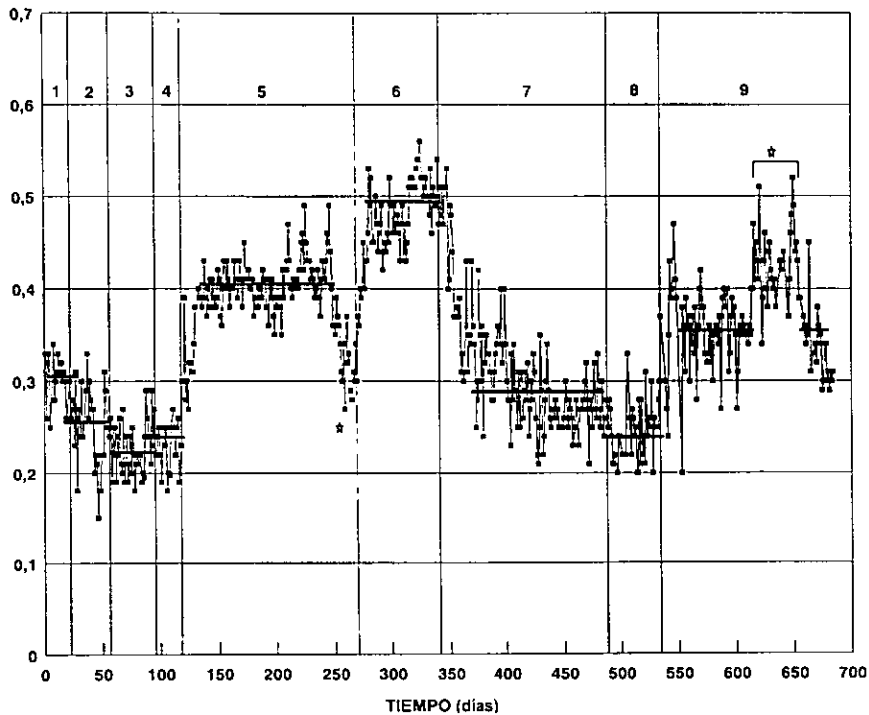


Figura 9 Evolución de la relación de alcalinidades en el reactor UASB-2.

- Etapa 1 Vinaza diluida al 20% (4.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d); sin lavador de gas
  - Etapa 2 Vinaza diluida al 20% (5.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d); con lavador de gas
  - Etapa 3 Vinaza diluida al 50% (10.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
  - Etapa 4 Vinaza diluida al 60% (15.1 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
  - Etapa 5 Vinaza diluida al 70% (17.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
  - Etapa 6 Vinaza diluida al 60% (18.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); vinaza de diferente procedencia
  - Etapa 7 Vinaza diluida al 60% (22 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
  - Etapa 8 Vinaza diluida al 50% (19.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
  - Etapa 9 Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- \* Problemas con columna lavadora de biogás, taponamiento de mangueras.

Resultados de análisis estadístico:

3      8      4      7      2      1      9      5      6

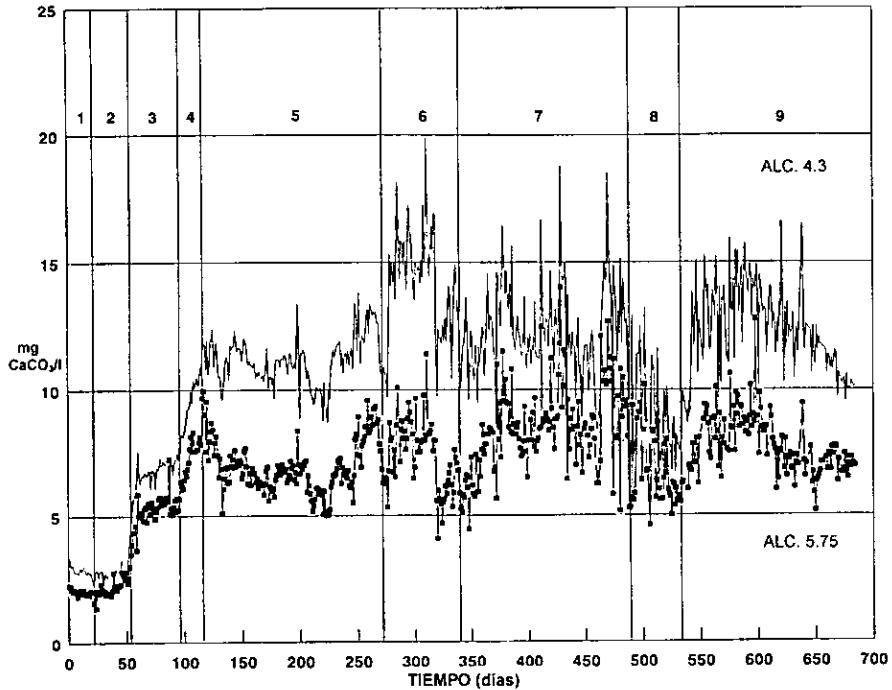


Figura 10 Evolución de la producción de alcalinidad en el reactor UASB-2.

- Etapa 1 Vinaza diluida al 20% (4.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d); sin lavador de gas
- Etapa 2 Vinaza diluida al 20% (5.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d); con lavador de gas
- Etapa 3 Vinaza diluida al 50% (10.6 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 4 Vinaza diluida al 60% (15.1 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 5 Vinaza diluida al 70% (17.3 kg DQO/m<sup>3</sup> d)
- Etapa 6 Vinaza diluida al 60% (18.8 kg DQO/m<sup>3</sup> d); vinaza de diferente procedencia
- Etapa 7 Vinaza diluida al 60% (22 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- Etapa 8 Vinaza diluida al 50% (19.4 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo
- Etapa 9 Vinaza diluida al 75% (26.7 kg DQO/m<sup>3</sup> d); + Fe, Co, Ni y Mo

Con objeto de determinar si la diferencia observada al comparar los tratamientos era significativa, se realizó un análisis de varianza utilizando una prueba de comparación múltiple de medias, la LSD (Least-significant-difference) a un nivel de significancia del 95% (Statgraphics, 1987).

Esta prueba compara las medias adyacentes con respecto al incremento de los valores de las medias ordenadas en orden creciente.

El valor de la media obtenida de cada etapa o tratamiento está colocado en orden creciente de menor a mayor. Los valores de las medias que no fueron diferentes significativamente están unidos por la misma línea.

En vez de mostrarse el valor de la media de cada tratamiento se colocó el número de la etapa correspondiente.

El valor de la relación de alcalinidad se tomó como criterio de selección de períodos estables, para con ello realizar la comparación de los tratamientos. En las Figuras 9 (Anexo 1 y 2) se indica con una línea los períodos representativos de cada tratamiento. Los datos remoción de DQO, producción de biogás, relación de alcalinidad, concentración de ácido acético y de ácido propiónico fueron tomados dentro de estos períodos para realizar el análisis estadístico, excluyendo solo aquellos datos que correspondían a días con problemas de fugas de biogás y control de caudal, taponamiento de mangueras e interrupción de la energía eléctrica. Para la producción de biogás se excluyen datos que corresponden a problemas con el medidor electrónico, además de considerar los frecuentes cambios de las soluciones de lavado de biogás.

Los resultados para el reactor UASB-1 se presentan en las Figuras 1 a 4 y para el reactor UASB-2 en las Figuras 5 a 8. La discusión sobre las comparaciones estadísticas de las etapas se presenta a lo largo del capítulo 8.

Al observar la variación de los resultados es importante considerar que el trabajo experimental se realizó utilizando un agua residual real de composición compleja y con elevada concentración de contaminantes. Por otro lado, el cultivo de microorganismos empleados (lodos) consistía de un consorcio de mixto de microorganismos con relaciones bioquímicas de interdependencia; además, las bombas empleadas no permitían un control fino de los caudales, ya que estos eran muy bajos.

Resumen de los Análisis estadísticos de los diferentes tratamientos por comparación múltiple de medias:

9   7   5   10   8   3   2   11   14   13   15   12

Análisis 1 Eficiencia de remoción de DQO soluble (Reactor UASB-1).

5   8   7   9   10   3   2   11   12   13   14   15

Análisis 2 Producción de biogás (Reactor UASB-1).

15   12   11   14   13   10   9   8   3   7   2   5

Análisis 3 Producción de ácido acético (Reactor UASB-1).

12   11   15   5   7   8   10   14   3   9   2   13

Análisis 4 Producción de ácido propiónico (Reactor UASB-1).

5   6   7   4   1   2   9   3   8

Análisis 5 Eficiencia de remoción de DQO soluble (Reactor UASB-2).

2   1   3   5   4   6   7   8   9

Análisis 6 Producción de biogás (Reactor UASB-2).

2      8      4      7      3      9      5      6

Análisis 7 Producción de ácido acético (Reactor UASB-2).

3      2      4      8      7      9      5      6

Análisis 8 Producción de ácido propiónico (Reactor UASB-2).