

CORPORACION AUTONOMA REGIONAL DEL CAUCA -C.V.C.-, UNIVERSIDAD DEL VALLE -
UNIVERSIDAD AGRICOLA DE WAGENINGEN

CONVENIO DE COOPERACION

CURSO SOBRE

TRATAMIENTO ANAEROBICO DE AGUAS RESIDUALES,
CON ENFASIS EN EL SISTEMA DE FLUJO
ASCENDENTE CON MANTO DE LODOS
(UASB)

FUNDAMENTOS

LIBRARY, INTERNATIONAL REFERENCE
CENTRE FOR COMMUNITY WATER SUPPLY
AND SANITATION (IRC)
P.O. Box 22100, GPO Box 142, The Hague
Tel. (070) 214011 ext. 141/142

RN:

LO:

~~0710~~ WH 3021
341.5 87C4

SANTIAGO DE CALI JUNIO 23 - 26 DE 1987

341.5 87C4
3021

INDICE

	Página
GENERACION DE ENERGIA	1
Chris van der Drift Department of Microbiology University of Nymegen The Netherlands	
ASPECTOS TERMODINAMICOS DE LA DIGESTION ANAEROBICA	12
Fons Stams Department of Microbiology Agricultural University of Wageningen The Netherlands	
ARRANQUE Y GRANULACION	34
Look Hulshoff Pol Department of Water Pollution Control Agricultural University of Wageningen The Netherlands	
TRATAMIENTO ANAEROBICO DE AGUAS RESIDUALES. SISTEMA UASB FACTORES AMBIENTALES QUE INCIDEN EN SU APLICACION	54
Olga Rojas Ch. Departamento de Procesos Químicos y Biológicos Universidad del Valle Cali, Colombia	

GENERACION DE ENERGIA.

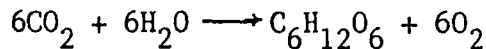
INTRODUCCION

La digestión anaeróbica es la degradación de la materia orgánica hasta CO_2 y CH_4 en ausencia de oxígeno. Una digestión eficiente requiere suficiente cantidad de biomasa y la formación de biomasa requiere energía. En los organismos vivientes el ATP, adenosin-5-trifosfato es la principal fuente de energía, y se genera durante ciertas reacciones de oxidación-reducción.

ENERGIA LIBERADA EN SISTEMAS BIOLÓGICOS.

El ATP puede formarse a partir de: (1) la luz y (2) la energía química.

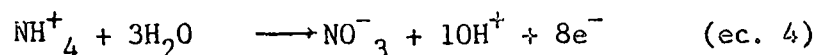
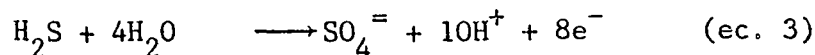
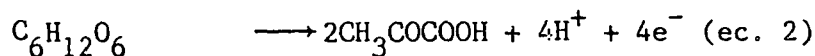
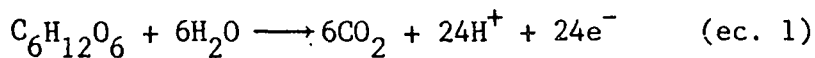
1 Fotosíntesis : La conversión de energía solar en energía química se realiza por absorción de la luz por los pigmentos de las plantas y microorganismos fotosintéticos. El carbono celular se deriva del CO_2 :



Fotosíntesis Oxidativa: Cuando el agua es donador de electrones (plantas, algas, cianobacterias) se produce O_2 .

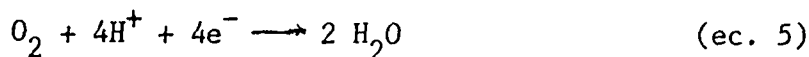
Fotosíntesis Anoxigénica: Cuando el donador de electrones es el azufre (por ejemplo H_2S) u otro compuesto orgánico (por ejemplo succinato). Es realizada por bacterias púrpura y verdes.

2 La energía química se obtiene por la oxidación de compuestos orgánicos por ejemplo:

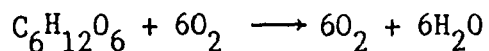


En este caso se necesita un receptor de electrones para la remoción de los electrones formados.

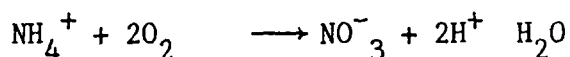
En la respiración de O_2 es el receptor de electrones:



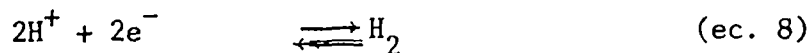
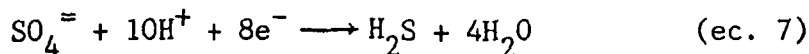
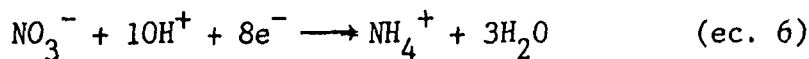
Ejemplo: ec. 1 + ec. 5:



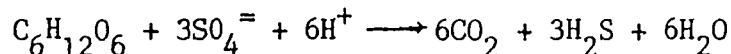
ec. 4 + ec. 5:



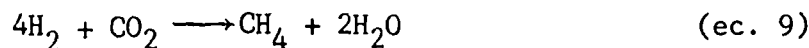
Respiración anaeróbica: En este caso una sustancia inorgánica diferente del oxígeno es el receptor de electrones (NO_3^- , $SO_4^{=}$, H^+).



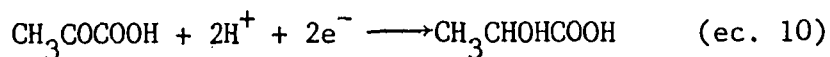
Ejemplo: ec. 1 + ec. 7:



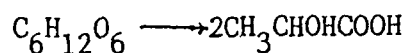
La ecuación No. 8 es reversible y solamente procede bien si se remueve el oxígeno. Ejemplo:



Fermentación: En la fermentación el receptor de electrones es un compuesto orgánico, por ejemplo:



ec. 2 + ec. 10:



MECANISMO DE SINTESIS DE ATP

La síntesis de ATP, durante las reacciones de oxidación-reducción, puede ocurrir por dos vías: (1) fosforilación a nivel de sustrato (FNS) y (2) fosforilación por transporte de electrones (FTE).

1 Fosforilación a nivel de Sustrato: es la síntesis directa de ATP por transferencia del grupo fosfato de un compuesto orgánico fosfatado a un ADP.

2 Fosforilación por transporte de electrones: los electrones se transfieren a través de una cadena de transporte de electrones que consiste de un mensajero que enlaza el electrón a la membrana. Una separación entre los H^+ y los electrones en movimiento se lleva a cabo durante la oxidación del sustrato, lo cual resulta en la formación de un gradiente de pH y un potencial eléctrico a través de la membrana. Esto se llama la fuerza motriz del protón, P:

$$\Delta P = \Delta Y + \Delta pH = \Delta Y - \frac{2.3 R T}{F} \Delta pH \quad (\text{mV})$$

ΔY = potencial de la membrana.

ΔpH = gradiente de pH.

R = constante de los gases.

T = temperatura absoluta.

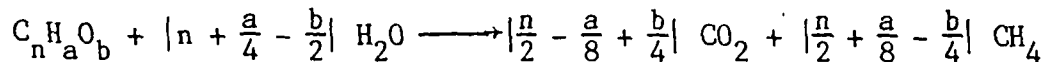
F = constante de faraday.

El ATP se sintetiza por medio de la reubicación del H^+ por la ATP-asa ligada a la membrana.

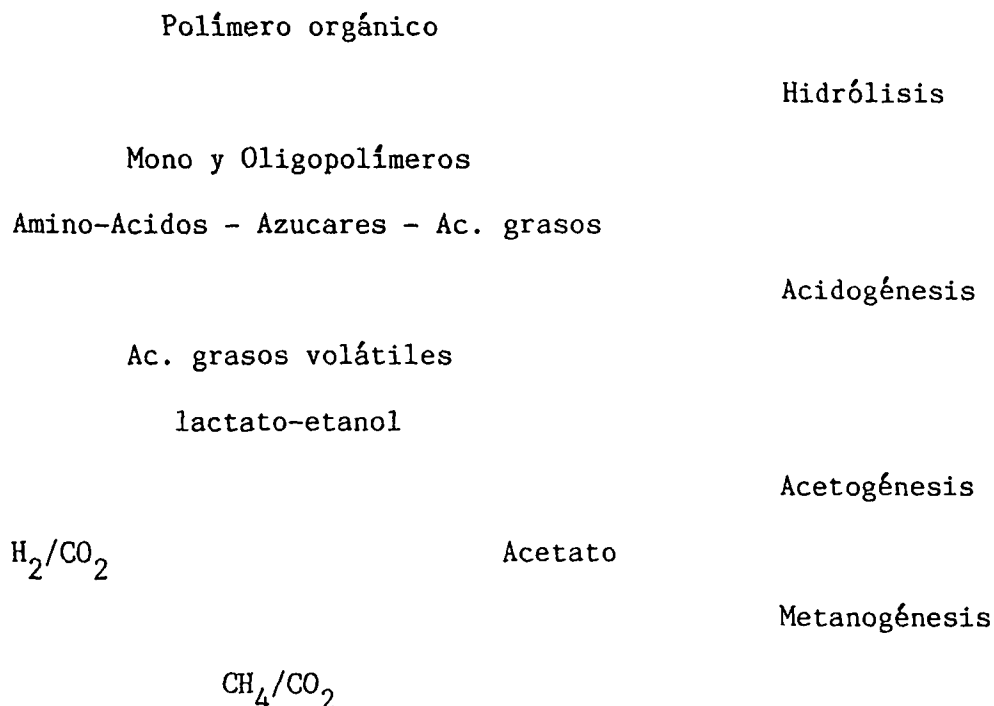
MICROBIOLOGIA DE LA DIGESTION ANAEROBICA.

INTRODUCCION

La conversión de materia orgánica no recalcitrante en ecosistemas anaérobicos a CO_2 y CH_4 puede representarse de la manera siguiente:



La digestión anaeróbica procede de acuerdo al siguiente esquema:



La relación de bacterias anaeróbicas obligadas a bacterias anaeróbicas facultativas puede variar ampliamente, dependiendo de la composición del agua residual (entre 2 y 100).

FASE HIDROLITICA.

Es la hidrólisis de biopolímeros, por acción de exoenzimas a moléculas más pequeñas.

Lipasa : grasas, lípidos \longrightarrow glicerol + ácidos grasos.

Amilasa: almidón, glicógeno \longrightarrow azúcares.

Proteasa; peptidasa: proteínas \longrightarrow aminoácidos.

Pectinasa: pectina \longrightarrow azúcares.

Celulosa: celulosa \longrightarrow celobiosa \longrightarrow glucosa.

La celulosa es un complejo de varias enzimas celulíticas: exo-gluconasas, endo-gluconasas y celobiasas (glucosidasas).

FASE ACIDOGENICA.

En esta fase los amino-ácidos, azúcares y ácidos grasos se metabolizan a varios productos, los principales son: acetato, propionato, butirato e hidrógeno. El formiato, lactato, valerato e isovalerato, metanol, etanol, acetona y butanodiol se forman en menor extensión.

La producción de hidrógeno es de gran importancia. Basados sobre principios termodinámicos, la presión parcial del hidrógeno (p_{H_2}) es un factor clave en la formación de varios productos.

FASE ACETOGENICA.

En esta etapa ocurre la oxidación de los productos formados en la fase acidogénica a acetato y H_2/CO_2 , por bacterias acetogénicas productoras de H_2 . Debido a restricciones termodinámicas las bacterias que realizan la oxidación de propionato, butirato y ácidos grasos de cadena larga necesitan simultáneamente la presencia de bacterias consumidoras de H_2 (bacterias metanogénicas y sulfato-reductoras): Transferencia de interespecies de H_2 . Las bacterias acetogénicas consumidoras de H_2 , son de menor importancia, puesto que la presión del H_2 (p_{H_2}) generalmente es muy baja durante la digestión anaeróbica.

FASE METANOGENICA.

Ocurre en esta etapa la conversión de acetato y H_2/CO_2 a CH_4 por bacterias metanogénicas. Aproximadamente el 70% del CH_4 formado proviene del acetato. Tanto las bacterias hidrogenotróficas como las metanogénicas acetoclásticas están presentes.

- Bacterias Metanoogénicas.

Phylogénica y Posición Taxonómica.

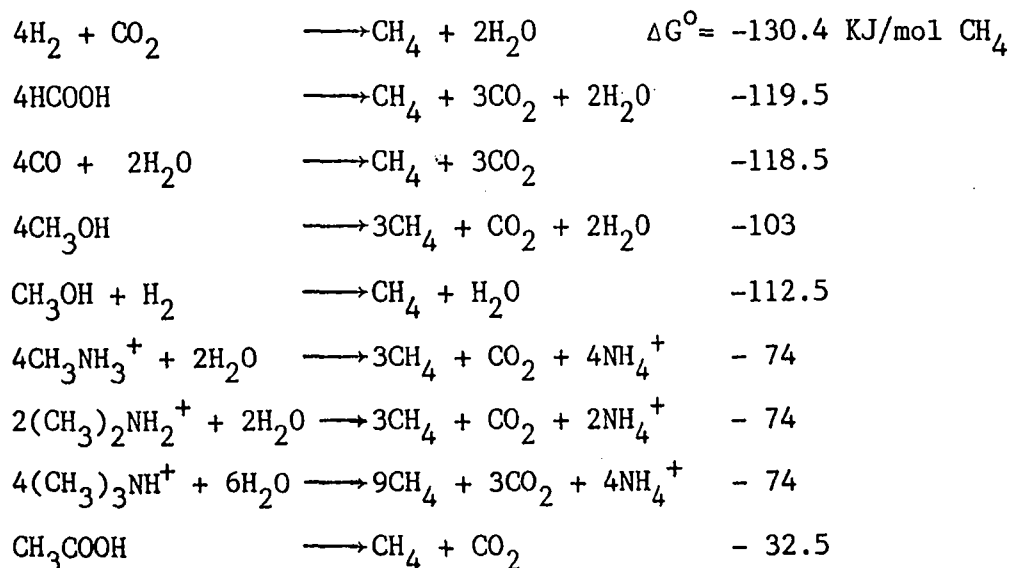
	Eucariótico	
Organismo viviente	Eubacterias	
	Procariótico	
	Arcaebacteria	Metanógenos
		Halófilos extremos
		Termoácidofilos

Las arcaebacterias se diferencian de las eubacterias en varios aspectos, por ejemplo, 5S y 16S en la secuencia rRNA, tRNA; composición de la pared celular, composición lipídica de la membrana y presencia de una sola coenzima.

Taxonomicamente los metanógenos se dividen en 3 órdenes: metano-bacterias, metano-cocos, metano-microbios y 6 familias metano-bacteriaceas, metano-termaceas, metano-cocoaceas, metano-microbiaceas, metano-sarcinaceas, y metano-planeaceas. Al momento se han descrito 12 géneros y se han aislado, en cultivos puros, unas 50 especies.

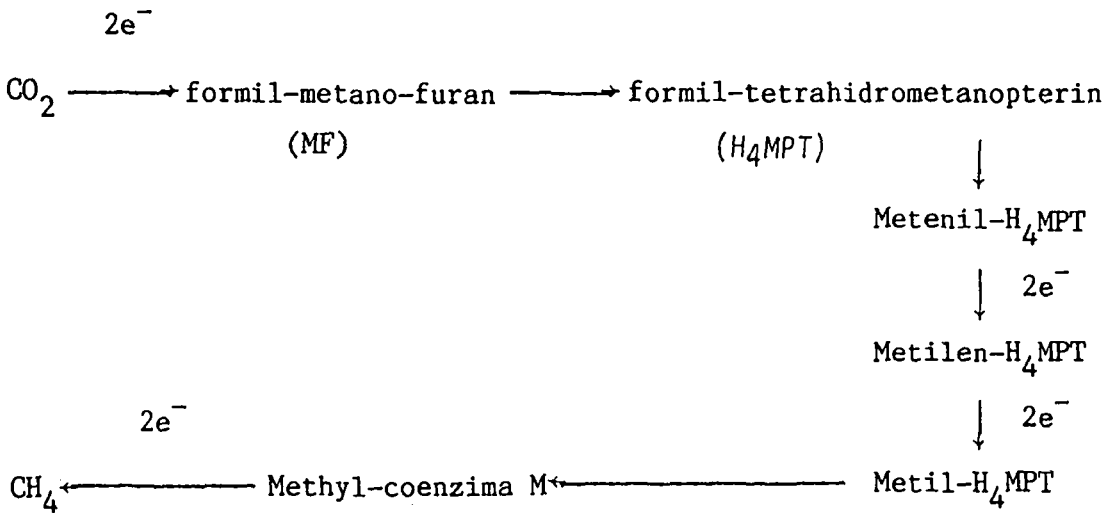
UTILIZACION DE SUSTRATO

Los sustratos usados para crecimiento y metanogénesis son:

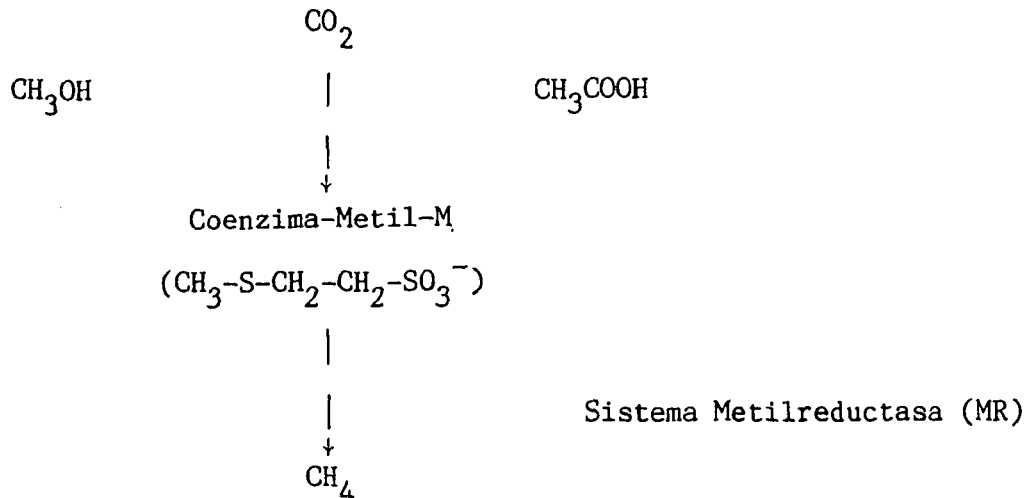


La mayoría de metanógenos son autotróficos (el carbono celular proviene del CO₂) sin embargo algunos metanógenos (como las metano-brevibacter ruminantium y los metanococos voltae) son heterótrofos: para su crecimiento son esenciales el acetato o los aminoácidos de cadena ramificada.

Vía de reducción de CO₂ a CH₄:



La característica es que el C₁ de los compuestos en los varios niveles de oxidación permanece enlazado al mensajero. El MF no tiene análogo en bioquímica. El H₄MPT es una estructura análoga al tetrahydrofolate (THF). La coenzima-metil-M es un intermediario central en metanogénesis.



Sistema MR: proteína A₁ : F₄₂₀ - depende de la actividad de la hidrogenasa.
 proteína A₂ y A₃: función desconocida

proteína C: metil-reductasa.

ATP/Mg⁺⁺: cantidad catalítica; función desconocida.

Componente B: función desconocida, recientemente identificada como 7-mercapto-heptanol-treonina-fosfato.

Electrón Mensajero (transporte de e⁻)

La coenzima F₄₂₀ (un derivado de la 7,8-dimetil-8-hidroxi-5-deazaflavina), desempeña un importante papel como transportador de 2-electrones con un potencial E₀' = -340 mV. La forma oxidada es fluorecente y presenta su máxima absorbancia a 420 nm; la forma reducida es incolora y escasamente fluorecente.

La coenzima F₄₂₀ está comprometida como mensajero de electrones en hidrogenasa, dehidrogenasa fosfato, reducción de NADP, reducción de coenzima-metil M y en la síntesis de piruvato y 2-oxoglutarato.

Asimilación de carbono.

La acetil-CoA es el primer producto detectable de la asimilación de CO₂.

1CO₂ → CH₃ → H₄MPT vía la senda metanogénica.

1CO₂ → |CO| enlazado al CO-dehidrogenasa.

La enzima CO-dehidrogenasa condensa 2 mitades de estos carbonos, C₁, junto con la conenzima A a Acetil-CoA.

Acetil-CoA → piruvato → fosfoenolpiruvato → oxalo-acetato.

↓	↓
Síntesis de azúcar	entra al ciclo del ácido Tricarbo- xílico (ATC), el cual es incompleto en metanógenos dando como resulta- do la formación de 2-oxoglurato.

GENERACION DE ENERGIA.

La síntesis de ATP, durante la formación de metano, ocurre solamente cuando se reduce la coenzima Metil-M a metano.

(organismos autróficos. Sin embargo la síntesis de ATP vía fosforilación por transporte de electrones ha sido demostrada solamente para la metanosarcina barkeri, metiltrófica, más nó para la metano-bacteria termoautotrófica, hidrogenotrófica. Hasta el momento es un enigma la síntesis de ATP en hidrogeno-tróficos.

LITERATURA

Generación de Energía.

- RK. Thauer, K. Jørgensen, K. Decker (1977). Energy Conservation in Chemotrophic Anaerobic bacteria. *Bacteriol. Rev.* 41: 100-180.
- FM. Harold (1978). Vectorial Metabolism. In LN Ornston and JR Sokatch (eds.) *The Bacteria*, vol. VI. Academic Press, New York.
- Microbiología de la digestión anaeróbica.
- JG. Zeikus (1980). Microbial populations in digesters. In DA Stafford, BI. Wheatley, DE Hughes (eds.). *Anaerobic Digestion*, p. 61-98. Applied Science Publishers Ltd., London.
- H. Sahn (1984). Anaerobic wastewater treatment. In A Fiechter (ed.). *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*, 29: 83-115. Springer, Berlin.
- DR. Boone (1982). Terminal reactions in the anaerobic digestion of animal waste. *Appl. Environ. Microbiol.* 43: 57-64.

Bacterias Metanogénicas.

- WE. Balch, GE. Fox, LJ. Magrum, CR. Woese, RS. Wolfe (1979). Methanogens: reevaluation of a unique biological-group. *Microbiol. Rev.* 43: 260-296.
- AJB. Zehnder, K. Ingvorsen, T. Marti (1981). Microbiology of Methane bacteria. In D Hughes, D Stafford, B Wheatly, N Bader, G Lettinga, E Nijns (eds.). *Anaerobic digestion*, p 45-68. Elsevier, Oxford.
- WB Whitman (1985). Methanogenic Bacteria. In CR Woese, RS. Wolfe (eds.). *The Bacteria*, vol. VIII, p. 3-84. Academic Press, New York.
- JT Keltjens, C van der Drift (1986). Electron Transfer Reactions in Methanogens. *FEMS Microbiol. Rev.* 39: 259-303.

TABLA No. 1 NUMERO BACTERIAL REPRESENTATIVO

GRUPO	NUMERO/mL.	ORGANISMO
Bacterias Hidrolíticas:		
Totales	$10^8 - 10^9$	Bastones gram-negativos la mayoría no identificados
Proteolíticas	10^7	Eubacterias, Clostridium Bacteroides
Celulolíticas	10^5	Clostridium, Acetonibrio Bacteroides
Acetógenicos	$10^5 - 10^6$	Clostridium, Aceto-bacterias Butiri-bacteria
Metanogénicos	$10^6 - 10^8$	Metanobacterias, Metanosarcina, Metanotrix
Sulfato-Reductoras	10^4	Desulfovibrio, Desulfumaculum.

ASPECTOS TERMODINAMICOS DE LA DIGESTION ANAEROBICA

- Qué es Termodinámica?

La termodinámica está relacionada con el comportamiento de las sustancias. Algunas leyes empíricas pueden utilizarse para derivar ecuaciones que se pueden usar para calcular los resultados finales de un proceso. No se trata sobre la cinética de tales procesos. La importancia de la termodinámica está en su habilidad para predecir la posición de equilibrio en un sistema.

- Fundamentos.

La termodinámica se basa principalmente en dos leyes empíricas:

- 1) La energía ni se crea ni se destruye.
- 2) Los sistemas tienden a obtener su máxima entropía.

A temperatura y presión constantes la energía libre de un sistema, energía de Gibbs, $|G|$, se define como:

$$G = H - TS$$

H = entalpía (J)

T = temperatura (°K)

S = entropía (J/°K)

Los valores de, G, dependen tanto de la energía química $|H|$, como de la entropía $|S|$. Un sistema dado es estable, si G ha alcanzado un mínimo. Si, G, es bajo, ocurren espontáneamente cambios en el sistema.

$$\Delta G \leq 0 ; \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

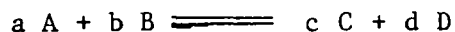
Si $\Delta G = 0$, el sistema está en equilibrio y si $\Delta G \neq 0$ el proceso es imposible.

- Aplicaciones.

Las reacciones de conversión anaeróbica obedecen los principios de termodinámica.

ΔG° es ΔG bajo condiciones normales; concentraciones molares de solutos y 1 atmosfera de presión del gas. $\Delta G^{\circ'}$ es ΔG° a pH = 7 y nó a pH = 0.

Para una reacción:



$$\Delta G' = \Delta G^{\circ'} + RT \ln \frac{|C|^c |D|^d}{|A|^a |B|^b}$$

$$\Delta G' = \Delta G^{\circ'} + RT \ln K$$

R = constante de los gases

$$\Delta G' = \Delta G^{\circ'} + 5.8 \log.K$$

Los valores de formación ΔG_f° , de muchos compuestos orgánicos e inorgánicos han sido listados por Thauer et al. (Bacteriological Reviews 41:100-180; 1977). Estos valores se dan en la Tabla No.1. Con estos valores, se pueden calcular los valores $\Delta G^{\circ'}$ de deshidrogenación (Tabla No.2) y las reacciones de hidrogenación (Tabla No.3). Estas dos tablas se pueden usar para hacer balances de fermentación y deducir la cantidad de energía liberada en el proceso, pero no se puede predecir si una reacción realmente ocurre en la naturaleza y cual senda bioquímica está involucrada.

- Reacciones Redox.

En la degradación anaeróbica, están implicadas muchas reacciones de oxidación-reducción, para las cuales el potencial redox, E, es importante.

La ecuación de Nernst define un par redox:

TABLA No. 1 *Energía libre de Formación de Gibbs de los elementos para compuestos de interés Biológico.*

Substance	State	$-\Delta G_f^\circ$ (25°C)		References
		kcal/mol	kJ/mol	
H ₂	g	0	0	683
H ⁺	aq	0	0	683
H ⁺ (pH 7)	aq	9.53	39.87	See text
H ₂ O	liq	56.687	237.178	683
HO ⁻	aq	37.594	157.293	683
H ₂ O ₂	aq	32.05	134.097	683
O ₂ ⁻	aq	[-6.9]	[-28.9]	- ^b
<hr/>				
C graphite	c	0		683
CO	g	32.78	137.15	683
CO ₂	g	94.254	394.359	683
	aq	92.26	386.02	683
H ₂ CO ₃	aq	148.94	623.16	683
HCO ₃ ⁻	aq	140.26	586.85	683
CO ₃ ²⁻	aq	126.17	527.90	683
<hr/>				
Hydrocarbons				
CH ₄	g	12.13	50.75	683
C ₂ H ₆	g	7.86	32.89	683
C ₂ H ₄	g	-16.28	-68.12	683
C ₂ H ₂	g	-50.00	-209.2	683
<hr/>				
Alcohols				
Methanol	aq	41.92	175.39	683
Ethanol	aq	43.44	181.75	683
<i>n</i> -Propanol	aq	42.02	175.81	91
<i>iso</i> -Propanol	aq	44.44	185.94	91, 94
<i>n</i> -Butanol	aq	41.07	171.84	91, 92
Ethylene glycol	liq	77.25	323.21	683
	aq	[79]	[330.5]	618
Glycerol	liq	114.02	477.06	91, 92
	aq	116.76	488.52	91, 92
Mannitol	aq	225.29	942.61	91
Sorbitol	aq	225.31	942.70	91
<hr/>				
Aldehydes:				
Formaldehyde	aq	31.2	130.54	91
	g	27	112.97	683
Acetaldehyde	aq	33.4	139.9	- ^c
	g	30.81	128.91	683
Butyraldehyde	liq	28.6	119.67	303
<hr/>				
Ketones:				
Acetone	aq	38.52	161.17	91, 92
<hr/>				
Monocarboxylic acids				
Formate ⁻	aq	83.9	351.04	683 ⁿ
Acetate ⁻	aq	88.29	369.41	683
Propionate ⁻	aq	[86.3]	[361.08]	618
Butyrate ⁻	aq	84.28	352.63	91, 92
Valerate ⁻	aq	[82.3]	[344.34]	- ^d
Caproate ⁻	aq	[80.3]	[335.96]	- ^d
Palmitic acid	c	72.9	305.0	345
Acrylate ⁻	aq	[68.4]	[286.19]	- ^e
Crotonate ⁻	aq	66.3	277.4	- ^f
Glycollate ⁻	aq	126.9	530.95	91
Lactate ⁻	aq	123.6	517.81	91, 92
β -Hydroxypropionate	aq	123.9	518.4	618
β -Hydroxybutyrate	aq	[121]	[506.3]	91
Glycerate ⁻	aq	[157.3]	[658.1]	- ^g
D-Gluconate ⁻	aq	[269.7]	[1128.3]	- ^h
Glyoxylate ⁻	aq	112.0	468.6	91, 282
Pyruvate ⁻	aq	113.44	474.63	91, 92
β -Ketobutyrate ⁻	aq	118	493.7	91 ^o
<hr/>				
Dicarboxylic-acid				
Oxalate ²⁻	aq	166.93	698.44	683

TABLA No. 1

Energía libre de Formación de Gibbs de los elementos para compuestos de interés Biológico. (continuación).

Substance	State	-ΔG ^o (25°C)		References
		kcal/mol	kJ/mol	
Oxalate ²⁻	aq	161.1	674.04	683
Succinic acid	aq	178.39	746.38	91, 92
Succinate ²⁻	aq	164.97	690.23	91, 92
Fumaric acid	aq	154.67	647.14	91, 92
Fumarate ²⁻	aq	144.41	604.21	91, 92
L-Malate ²⁻	aq	201.98	845.08	91, 92
Oxalacetate ²⁻	aq	190.53	797.18	91, 92
α-ketoglutarate	aq	190.62	797.55	91, 92
Tricarboxylic acids				
Citrate ³⁻	aq	279.24	1,168.34	91, 90
Isocitrate ³⁻	aq	277.65	1,161.69	91, 90
cis-Aconitate ³⁻	aq	220.51	922.61	91, 90
Carbohydrates:				
Glyceraldehyde	aq	[104.6]	[437.65]	- ⁱ
Dihydroxyacetone	aq	[106.5]	[445.18]	- ^j
D-Erythrose	aq	[143.]	[598.3]	- ^k
D-Ribose	aq	[181]	[757.3]	- ^k
α-D-Glucose	aq	219.22	917.22	91, 92
α-D-Galactose	aq	220.73	923.53	91
D-Fructose	aq	218.78	915.38	91
D-Heptose	aq	[257]	[1,077]	- ^k
α-Lactose	aq	362.15	1,515.24	91, 92
β-Lactose	aq	375.26	1,570.09	91, 92
β-Maltose	aq	357.80	1,497.04	91, 92
Sucrose	aq	370.90	1,551.85	91, 92
Glycogen (per unit of glucose)	aq	158.3	662.33	91
Amino acids				
L-Alanine	aq	88.8	371.54	92, 260
L-Arginine	c	57.4	240.2	91, 260
L-Asparagine × H ₂ O	aq	182.6	763.998	92, 260
L-Aspartic acid	aq	172.4	721.3	92, 260
L-Aspartate ⁻	aq	167.14	700.4	- ⁱ
L-Cysteine	aq	81.21	339.78	91
L-Cystine	aq	159.4	666.93	260
L-Glutamic acid	aq	173.0	723.8	260
L-Glutamate ⁻	aq	167.2	699.6	- ^m
L-Glutamine	aq	126.6	529.7	260
Glycine	aq	88.618	370.788	683
Glycine ⁺	aq	91.824	384.192	683
Glycine ⁻	aq	75.278	314.963	683
L-Leuine	aq	82.0	343.1	91, 260
L-Isoleucine	aq	82.2	343.9	260
L-Methionine	aq	120.2	502.92	260
L-Phenylalanine	aq	49.5	207.1	260
L-Serine	aq	122.1	510.87	260
L-Threonine	aq	[123]	[514.63]	260
	c	131.5	550.2	
L-Tryptophane	aq	26.9	112.6	260
L-Tyrosine	aq	88.6	370.7	260
L-Valine	aq	85.3	356.9	260
Purines				
Hypoxanthine	aq	-21.4	-89.5	91
Guanine	c	-11.23	-46.99	91
Xanthine	c	39.64	165.85	91
Urate ⁻	aq	77.9	325.9	91
Uric acid	aq	85.3	356.9	91
Other N-containing compounds				
Urea	c	47.04	196.82	683
	aq	48.7	203.76	683
Creatine	aq	63.17	264.30	91

TABLA No.1 *Energía libre de Formación de Gibbs de los elementos para compuestos de interés biológico. (continuación)*

Substance	State	$-\Delta G_f^\circ$ (25°C)		References
		kcal/mol	kJ/mol	
Creatinine	aq	6.91	28.91	91
Allantoin	c	106.62	446.098	91
NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ ⁻	aq	121.76	509.4	683
CH ₃ NH ₃ ⁺	aq	9.55	40.0	683
(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	aq	0.8	3.3	683
(CH ₃) ₃ NH ⁺	aq	-8.9	-37.2	683
Pyridine		-42.33	-177.1	303
Aromatic compounds				
Benzene		-29.76	-124.5	303
Phenol	c	11.38	47.6	303
		12.45	52.1	
<i>p</i> -Quinone	c	20.0	83.7	303
<i>p</i> -Hydroquinone	c	49.48	207.0	303
Resorcinol	c	50.00	209.2	303
Pyrocatechol	c	50.20	210.0	303
<i>o</i> -Cresol	g	8.86	37.1	303
<i>m</i> -Cresol	g	9.69	40.54	303
<i>p</i> -Cresol	g	7.67	32.09	303
Toluene	liq	-27.30	-114.22	303
Benzoic acid	c	58.7	245.6	303
		59.4	248.5	
<i>o</i> -Hydroxybenzoic acid	c	100.7	421.33	303
<i>m</i> -Hydroxybenzoic acid	c	101.0	422.58	303
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	c	101.1	423.00	303
Benzyl alcohol	liq	7.47	31.25	303
		6.6	27.6	
N ₂	g	0		683
NH ₃	aq	6.35	26.57	683
NH ₄ ⁺	aq	18.97	79.37	683
NO	g	-20.69	-86.57	683
NO ₂ ⁻	aq	8.9	37.2	683
NO ₃ ⁻	aq	26.61	111.34	683
N ₂ O	g	-24.90	-104.18	683
N ₂ H ₄	aq	-30.6	-128.03	683
ClO ₂ ⁻	aq	-4.1	-17.2	683
ClO ₃ ⁻	aq	0.8	3.35	683
S rhombic	c	0		683
S ²⁻	aq	-20.5	-85.8	683
SH ⁻	aq	-2.88	-12.05	683
SH ₂	g	8.02	33.56	683
	aq	6.66	27.87	683
SO ₃ ²⁻	aq	116.3	486.6	683
HSO ₃ ⁻	aq	126.15	527.81	683
H ₂ SO ₃	aq	128.56	537.895	683
SO ₂	g	71.748	300.194	683
	aq	71.871	300.708	683
SO ₄ ²⁻	aq	177.97	744.63	683
SO ₃ H ⁻	aq	180.69	756.01	683
S ₂ O ₃ ²⁻	aq	122.7	513.4	406
S ₂ O ₄ ²⁻	aq	143.5	600.4	683
HS ₂ O ₄ ⁻	aq	146.9	614.6	683
S ₃ O ₆ ²⁻	aq	229	958.1	349, 546
S ₄ O ₆ ²⁻	aq	244.3	1,022.2	349
H ₂ S ₂ O ₄	aq	147.4	616.7	683
Fe ²⁺	aq	18.85	78.87	684
Fe ³⁺	aq	1.1	4.6	684

TABLE No. 2 *Deshydrogenaciones: donación de electrones, reacciones de formación formal de Hidrógeno de metabolismo energético.*

Equation no.	Substrates ^a	Products ^a	ΔG°		Route ^c
			kcal/reaction	kJ/reaction	
Carboxylic acids					
1	Formate ⁻ + H ₂ O	HCO ₃ ⁻ + H ₂	+0.3	+1.3	
2	Acetate ⁻ + 4H ₂ O	2 HCO ₃ ⁻ + 4H ₂ + H ⁺	+25.0	+104.6	CC
3	2 Acetate ⁻ + 2H ₂ O	1 HCO ₃ ⁻ + pyruvate ⁻ + 3H ₂	+36.3	+151.7	GC
4	Acetate ⁻ + H ₂ O	1 HCO ₃ ⁻ + CH ₄	-7.4	-31.0	
5	Propionate ⁻ + 3H ₂ O	1 HCO ₃ ⁻ + acetate ⁻ + H ⁺ + 3H ₂	+18.2	+76.1	
6	Propionate ⁻ + 7H ₂ O	3 HCO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + 7H ₂	+43.3	+181.1	CC/OD
7	Butyrate ⁻ + 10H ₂ O	4 HCO ₃ ⁻ + 3H ⁺ + 10H ₂	+61.5	+257.3	CC
8	Succinate ²⁻ + 8H ₂ O	4 HCO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + 7H ₂	+38.3	+160.2	CC/OD
9	Butyrate ⁻ + 2H ₂ O	2 Acetate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	+11.5	+48.1	BO
10	Caproate ⁻ + 4H ₂ O	3 Acetate ⁻ + 2H ⁺ + 4H ₂	+23.0	+96.2	BO
α-Keto acids					
11	Pyruvate ⁻ + 2H ₂ O	Acetate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + H ₂	-11.3 ^d	-47.3	OD
12	Pyruvate ⁻ + 6H ₂ O	3 HCO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + 5H ₂	+13.7	+57.3	OD/CC
13	Glyoxylate ⁻ + 2H ₂ O	Formate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + H ₂	-8.3	-34.7	OD
14	Glyoxylate ⁻ + 3H ₂ O	2 HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	-8.0	-33.5	OD/GC
15	α -Ketobutyrate ⁻ + 2H ₂ O	Propionate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + H ₂	-11.3	-47.3	OD
16	α -Ketoglutarate ²⁻ + 2H ₂ O	Succinate ²⁻ + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + H ₂	-10.8	-45.2	OD
17	Oxalacetate ²⁻ + 3H ₂ O	Acetate ⁻ + 2HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + H ₂	-17.8	-74.5	OD
α, β-Unsaturated acids, hydroxy acids					
18	Lactate ⁻ + 2H ₂ O	Acetate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	-1.0	-4.2	OD
19	Malate ²⁻ + 3H ₂ O	Acetate ⁻ + 2HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	-6.3	-26.4	OD
20	Citrate ³⁻ + 3H ₂ O	Succinate ²⁻ + 2HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	-5.7	-23.8	CC
21	Isocitrate ³⁻ + 3H ₂ O	Succinate ²⁻ + 2HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	-7.3	-30.5	CC
22	β -Hydroxybutyrate ⁻ + H ₂ O	2 Acetate ⁻ + H ⁺ + H ₂	-8.4	-35.1	BO
23	Crotonate ⁻ + 2H ₂ O	2 Acetate ⁻ + H ⁺ + H ₂	-6.4	-26.9	BO
24	Acrylate ⁻ + 3H ₂ O	Acetate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	+0.4	+1.7	OD
25	Fumarate ²⁻ + 4H ₂ O	Acetate ⁻ + 2HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	-7.2	-30.1	CC/OD
26	Glycollate ⁻ + 2H ₂ O	Formate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	+6.6	+27.6	OD
Aldehydes (aldoses, ketoses)					
27	Formaldehyde + H ₂ O	Formate ⁻ + H ⁺ + H ₂	-5.6	-23.4	
28	Acetaldehyde + H ₂ O	Acetate ⁻ + H ⁺ + H ₂	-7.7	-32.2	
29	Glyceraldehyde + H ₂ O	Glycerate ⁻ + H ⁺ + H ₂	-5.4	-22.6	EM
30	Glyceraldehyde	Pyruvate ⁻ + H ⁺ + H ₂	-18.4	-76.4	EM
31	Glyceraldehyde + 2H ₂ O	Acetate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + 2H ₂	-29.5	-123.6	EM/OD

TABLA No.2 *Deshidrogenaciones: donación de electrones, reacciones de formación formal de Hidrógeno de metabolismo energético. (Continuación)*

Equation no.	Substrates ^b	Products ^b	ΔG°		Route ^c
			kcal/reaction	kJ/reaction	
32	Glyceraldehyde + 6H ₂ O	3HCO ₃ ⁻ + 3H ⁺ + 6H ₂	-4.7	-19.7	EM/CC
33	3 Ribose	5 Pyruvate ⁻ + 5H ⁺ + 5H ₂	-71.9	-300.8	TT/EM
34	Ribose	Acetate ⁻ + pyruvate ⁻ + 2H ⁺ + H ₂	-39.8	-166.5	PK
35	Glucose	2 Pyruvate ⁻ + 2H ⁺ + 2H ₂	-26.8	-112.1	EM
36	Glucose + 4H ₂ O	2 Acetate ⁻ + 2HCO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 4H ₂	-49.3	-206.3	EM/OD
37	Glucose + 2H ₂ O	Acetate ⁻ + pyruvate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + 3H ⁺ + 3H ₂	-38.0	-159.0	PK/EM
38	Glucose + 12H ₂ O	6 HCO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 12H ₂	+0.8	+3.2	EM/CC
39	3 Heptose	7 Pyruvate ⁻ + 7H ⁺ + 7H ₂	-88.6	-370.7	TT/EM
40	Gluconate ⁻ + H ₂ O	Acetate ⁻ + pyruvate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + 2H ₂	-34.6	-144.9	PK/EM
41	Gluconate ⁻	2 Pyruvate ⁻ + H ⁺ + H ₂ + H ₂ O	-24.1	-100.8	ED
42	3 Gluconate ⁻ + 3H ₂ O	5 Pyruvate ⁻ + 3HCO ₃ ⁻ + 5H ⁺ + 8H ₂	-56.3	-235.7	TT/EM
43	6 Gluconate ⁻	11 Pyruvate ⁻ + 3HCO ₃ ⁻ + 8H ⁺ + 11H ₂	-126.4	-528.9	
Alcohols					
44	Methanol + H ₂ O	Formate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	+5.2	+21.8	
45	Methanol + 2H ₂ O	HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + 3H ₂	+5.5	+23.5	
46	Ethanol + H ₂ O	Acetate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	+2.3	+9.6	
47	Ethylene glycol	Acetate ⁻ + H ⁺ + H ₂	-18.8	-78.7	
48	Glycerol	Pyruvate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	-6.2	-25.9	EM
49	Glycerol + 2H ₂ O	Acetate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + 3H ₂	-17.5	-73.2	EM/OD
Amino acids					
50	2 Glycine + 4H ₂ O	Acetate ⁻ + 2HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + 2NH ₄ ⁺ + 2H ₂	-12.3	-51.5	OD
51	Glutamate ⁻ + 3H ₂ O	2 Acetate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + NH ₄ ⁺ + H ₂	-8.1	-33.9	OD
52	Alanine + 3H ₂ O	Acetate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + NH ₄ ⁺ + 2H ₂	+1.8	+7.5	St
53	Leucine + 3H ₂ O	Isovalerate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + NH ₄ ⁺ + 2H ₂	+1.0	+4.2	St
54	Choline ⁺ + H ₂ O	Acetate ⁻ + H ⁺ + (CH ₃) ₃ NH ⁺ + H ₂			
Sulfonium compounds					
55	Propiothetine + 3H ₂ O	Acetate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + (CH ₃) ₂ S + 2H ₂ (618)	-10.1	-42.3	OD
Inorganic electron donors					
56	2 NH ₄ ⁺	N ₂ + 2H ⁺ + 3H ₂	+18.8	+78.7	
57	NH ₄ ⁺ + 2H ₂ O	NO ₂ ⁻ + 2H ⁺ + 3H ₂	+104.3	+436.4	
58	NH ₄ ⁺ + 3H ₂ O	NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + 4H ₂	+143.3	+599.6	
59	NO ₂ ⁻ + H ₂ O	NO ₃ ⁻ + H ₂	+39	+163.2	
60	HS ⁻ + H ⁺	S + H ₂	+6.7	+28.8	
61	HS ⁻ + 4H ₂ O	SO ₄ ²⁻ + H ⁺ + 4H ₂	+36.4	+152.2	
62	S + 4H ₂ O	SO ₄ ²⁻ + 2H ⁺ + 3H ₂	+29.7	+124.3	
63	S ₂ O ₃ ²⁻ + 5H ₂ O	2 SO ₄ ²⁻ + 5H ₂	+50.2	+210.0	
64	S ₂ O ₃ ²⁻ + 3H ₂ O	2 SO ₃ ²⁻ + 3H ₂	+60.2	+251.9	
65	2 Fe ²⁺ + 2H ⁺	2 Fe ³⁺ + H ₂	+54.6	+228.5	

TABLA No. 3 *Hidrogenación: recepción de electrones, reacciones de consumo formal de hidrógeno de metabolismo energético.*

Equation no.	Substrates ^b	Products ^b	ΔG°	
			kcal/reaction	kJ/reaction
Carboxylic acids				
1	Formate ⁻ + H ⁺ + H ₂	Formaldehyde + H ₂ O	+5.6	+23.4
2	Formate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	Methanol + H ₂ O	-5.2	-21.8
3	Formate ⁻ + H ⁺ + 3H ₂	Methane + 2H ₂ O	-32.1	-134.3
4	Acetate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	Ethanol + H ₂ O	-2.3	-9.6
5	2 Acetate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	Butyrate ⁻ + 2H ₂ O	-11.5	-48.1
6	Acetate ⁻ + propionate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	Valerate ⁻ + 2H ₂ O	-11.5	-48.1
7	Acetate ⁻ + butyrate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	Caproate ⁻ + 2H ₂ O	-11.5	-48.1
8	Butyrate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	Butanol + H ₂ O	-3.9	-16.3
9	Propionate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	Propanol + H ₂ O	-3.0	-12.1
10	2 Acetate ⁻ + 2H ⁺ + 2H ₂	Acetoin + 2H ₂ O (129)	+12.5	+52.3
11	2 Acetate ⁻ + 2H ⁺ + 3H ₂	2,3-Butanediol + 2H ₂ O (129)	+4.0	+16.7
12	2 Acetate ⁻ + H ⁺	Acetone + HCO ₃ ⁻	+7.4	+31.0
13	2 Acetate ⁻ + H ⁺ + H ₂	Isopropanol + HCO ₃ ⁻	+1.4	+5.9
α-Keto acids				
14	Pyruvate ⁻ + H ₂	Lactate ⁻	-10.3	-43.1
15	Pyruvate ⁻ + H ₂ O + H ₂	Ethanol + HCO ₃ ⁻	-13.6	-56.9
16	Pyruvate ⁻ + H ₂	Acrylate ⁻ + H ₂ O	-11.6	-48.7
17	Pyruvate ⁻ + 2H ₂	Propionate + H ₂ O	-29.4	-123.0
18	2 Pyruvate ⁻ + 2H ₂ O + H ₂	2,3-Butanediol + 2HCO ₃ ⁻ (129)	-20.2	-84.5
19	2 Pyruvate ⁻ + H ₂ O + 2H ₂	2,3-Butanediol + HCO ₃ ⁻ + formate ⁻ (129)	-20.4	-85.4
20	2 Pyruvate ⁻ + H ₂ O + 2H ₂	Butanol + 2HCO ₃ ⁻	-38.0	-159.0
21	Pyruvate ⁻ + acetate ⁻ + H ₂	Butyrate ⁻ + HCO ₃ ⁻	-22.8	-95.4
22	Pyruvate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + H ₂	Malate ²⁻ + H ₂ O	-5.0	-20.9
23	Pyruvate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + H ₂	Fumarate ²⁻ + 2H ₂ O	-4.1	-17.2
24	Pyruvate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + 2H ₂	Succinate ²⁻ + 2H ₂ O	-24.6	-102.9
25	Acetoacetate ⁻ + 2H ₂	Butyrate ⁻ + H ₂ O	-23.0	-96.2
26	Oxalacetate ⁻ + 2H ₂	Succinate ²⁻ + H ₂ O	-31.1	-130.1
27	Acetoacetate ⁻ + H ₂	β -Hydroxybutyrate ⁻	-7.0	-29.3
α, β-Unsaturated acids, hydroxy acids				
28	Acrylate ⁻ + H ₂	Propionate ⁻	-17.8	-74.5
29	Crotonate ⁻ + H ₂	Butyrate ⁻	-18.0	-75.2
30	Fumarate ²⁻ + H ₂	Succinate ²⁻	-20.6	-86.2
31	Lactate ⁻ + H ₂	Propionate ⁻ + H ₂ O	-19.1	-79.9
32	β -Hydroxybutyrate ⁻ + H ₂	Butyrate ⁻ + H ₂ O	-20.0	-83.7
33	Malate ²⁻ + H ₂	Succinate ²⁻ + H ₂ O	-19.7	-82.4
34	Glycollate ⁻ + H ₂	Acetate ⁻ + H ₂ O	-18.1	-75.7
35	Propiothetine + H ₂	Propionate ⁻ + H ⁺ + (CH ₃) ₂ S (618)	-27.9	-116.7
Aldehydes				
36	Formaldehyde + H ₂	Methanol	-10.7	-44.8
37	Acetaldehyde + H ₂	Ethanol	-10.0	-41.8
38	Acetone + H ₂	Isopropanol	-5.9	-24.7
39	Glyceraldehyde + H ₂	Glycerol	-12.2	-51.0
Alcohols				
40	Methanol + H ₂	Methane + H ₂ O	-26.9	-112.5
41	Ethanol + H ₂	Ethane + H ₂ O	-21.1	-88.3
42	Ethylene glycol + H ₂	Ethanol + H ₂ O	-21.1	-88.3
Amino acids				
43	Glycine + H ₂	Acetate ⁻ + NH ₄ ⁺	-18.6	-77.8
Inorganic electron acceptors				
44	HCO ₃ ⁻ + H ₂	Formate ⁻ + H ₂ O	-0.3	-1.3
45	HCO ₃ ⁻ + 2H ₂ + H ⁺	Formaldehyde + 2H ₂ O	+5.2	+21.8
46	HCO ₃ ⁻ + 3H ₂ + H ⁺	Methanol + 2H ₂ O	-5.5	-23.0
47	HCO ₃ ⁻ + 4H ₂ + H ⁺	Methane + 3H ₂ O	-32.4	-135.6
48	2 HCO ₃ ⁻ + 4H ₂ + H ⁺	Acetate ⁻ + 4H ₂ O	-25	-104.6

TABLA No. 3 *Hidrogenación: recepción de electrones, reacciones de consumo formal de hidrógeno de metabolismo energético (continuación).*

Equation no.	Substrates ^a	Products ^b	ΔG°	
			kcal/reaction	kJ/reaction
49	$S + H_2$	$HS^- + H^+$	-6.7	-28.0
50	$SO_3^{2-} + 2H^+ + 2H_2$	$S + 3H_2O$	-34.7	-145.2
51	$SO_3^{2-} + 2H^+ + 3H_2$	$H_2S + 3H_2O$	-41.3	-172.8
52	$SO_4^{2-} + H_2$	$SO_3^{2-} + H_2O$	+5.0	+20.9
53	$SO_4^{2-} + 2H^+ + 3H_2$	$S + 4H_2O$	-29.7	-124.3
54	$SO_4^{2-} + H^+ + 4H_2$	$HS^- + 4H_2O$	-36.3	-151.9
55	$S_2O_3^{2-} + 4H_2$	$2 HS^- + 3H_2O$	-41.6	-174.1
56	$S_2O_3^{2-} + 2H^+ + 2H_2$	$2 S + 3H_2O$	-28.3	-118.4
57	$3SO_3^{2-} + H_2 + 4H^+$	$S_3O_6^{2-} + 3H_2O$	-12.0	-50.2
58	$S_3O_6^{2-} + H_2$	$S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-} + 2H^+$	-29.1	-121.8
59	$S_2O_3^{2-} + H_2$	$HS^- + SO_3^{2-} + H^+$	-0.3	-1.1
60	$S_4O_6^{2-} + H_2$	$2 S_2O_3^{2-} + 2H^+$	-20.2	-84.5
61	$N_2 + 2H^+ + 3H_2$	$2 NH_4^+$	-18.8	-80.0
62	$2 NO_2^- + 2H^+ + 3H_2$	$N_2 + 4H_2O$	-189.8	-794.1
63	$NO_2^- + 2H^+ + 3H_2$	$NH_4^+ + 2H_2O$	-104.3	-436.4
64	$NO_3^- + H_2$	$NO_2^- + H_2O$	-39.0	-163.2
65	$NO_3^- + 2H^+ + 4H_2$	$NH_4^+ + 3H_2O$	-143.3	-599.6
66	$2 NO_3^- + 2H^+ + 5H_2$	$N_2 + 6H_2O$	-267.8	-1120.5
67	$NO_2^- + 1/2 H_2 + H^+$	$NO + H_2O$	-17.5	-73.2
68	$2 NO + H_2$	$N_2O + H_2O$	-73.2	-306.3
69	$N_2O + H_2$	$N_2 + H_2O$	-81.6	-341.4
70	$2 O_2 + H_2$	$2 O_2^- + 2 H^+$	-5.2	-21.9
71	$O_2 + H_2$	H_2O_2	-32.1	-134.3
72	$H_2O_2 + H_2$	$2H_2O$	-81.3	-340.2
73	$O_2 + 2H_2$	$2H_2O$	-113.4	-474.5

Potencial Redox de donantes y receptores involucrados en ETP.
 TABLA No.4

Redox compound	E_o' (mV)	Refer- ences
$\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_3^-$	-516	- ^b
$\text{CO}_2/\text{formate}^a$	-432	- ^b
H^+/H_2	-414	- ^c
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{HS}^- + \text{HSO}_3^-$	-402	- ^b
Flavodoxin ox/red (E'_{01})	-371 ^d	397
Ferredoxin ox/red (E'_{01})	-398 ^e	157
NAD/NADH	-320	91
Cytochrome c_3 ox/red	-290	728
$\text{CO}_2/\text{acetate}^-$	-290	- ^b
S^0/HS^-	-270	- ^b
CO_2/CH_4	-244	- ^b
FAD/FADH ₂	-220	- ^f
Acetaldehyde/ethanol	-197	- ^b
Pyruvate ⁻ /lactate ⁻	-190	- ^b
FMN/FMNH ₂	-190	- ^g
Dihydroxyacetone phosphate/glycerol-phosphate	-190	94
$\text{HSO}_3^-/\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$	-173	- ^b
Oxaloacetate ²⁻ /malate ²⁻	-172	- ^b
Flavodoxin ox/red (E'_{02})	-115 ^d	397
$\text{HSO}_3^-/\text{HS}^-$	-116	- ^b
Menaquinone ox/red (MK)	-74	569, 685
APS/AMP + HSO_3^-	-60	594
Rubredoxin ox/red	-57	155
Acrylyl CoA/propionyl CoA	-15	232
Glycine/acetate ⁻ + NH_4^+	-10	- ^b
2-Demethylvitamin K ₂ ox/red	+25	569, 250a
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+24	- ^b
Fumarate/succinate	+33	- ^b
Ubiquinone ox/red	+113	569
$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{HSO}_3^-$	+225	- ^b
NO_2^-/NO	+350	- ^b
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	+433	- ^b
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+772	- ^b
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	+818	- ^b
$\text{NO}/\text{N}_2\text{O}$	+1175	- ^b
$\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$	+1355	- ^b

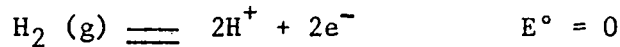
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{|\text{ox}|}{|\text{red}|}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log \frac{|\text{ox}|}{|\text{Red}|}$$

Z = número de electrones comprometidos.

F = constante de Fadaray

Por convención el E° del par de H_2 , a una (1) atm. de H_2 y una concentración de hidrogeniones $[H^+] = 1 M.$ es igual a cero:



por lo tanto E° a $pH = 7.0$ es -420 mV.

Los potenciales redox de donadores y receptores de electrones han sido listados por Thauer et al. (Tabla No.4). Si el potencial redox es negativo el compuesto tiene tendencia a oxidarse.

ΔE y ΔG están relacionados así:

$$\Delta G^{\circ'} = - zF \Delta E^{\circ'}$$

- Relación entre ΔG , Formación de ATP y Producción.

El metabolismo de los organismos anaeróbicos se divide en catabolismo y anabolismo. En el catabolismo la energía se conserva en la forma de ATP. Este ATP es usado para crecimiento y mantenimiento. El $\Delta G^{\circ'}$ de la hidrólisis del ATP es -31.8 KJ/mol. De los valores de $\Delta G^{\circ'}$, se puede calcular la cantidad de ATP que generalmente se forma en un cierto proceso. Sin embargo, la cantidad real de ATP, que se produce en una reacción bioquímica no está directamente relacionada con el valor de ΔG . Parte de la energía se libera como calor. La senda bioquímica implicada en la degradación de sustratos, determina la cantidad de ATP que se puede producir. Lo mismo es válido para la cantidad de ATP necesarios para la síntesis

de una determinada concentración de células.

- Crecimiento Bacterial.

Introducción.

Los organismos vivientes utilizan la energía metabólica (ATP) generada en el catabolismo para la formación de material celular o crecimiento. El crecimiento bacterial ocurre vía división celular. El conocimiento fundamental de los parámetros de crecimiento de cultivos puros (Tasa de crecimiento específico o tiempo de duplicación de la biomasa, crecimiento retardado, el coeficiente de producción, cociente metabólico para utilización de sustrato y formación de producto, afinidad del sustrato) son útiles para el entendimiento de ecosistemas más complejos.

- Tasa de Crecimiento Específico.

El crecimiento de la biomasa requiere: (1) un inóculo viable, (2) una fuente de energía, (3) nutrientes para la síntesis de biomasa, (4) ausencia de inhibidores y (5) condiciones fisiológicas aceptables.

El aumento en biomasa (dx) en un pequeño intervalo de tiempo (dt), se puede describir como:

$$dx = \mu x \cdot dt. \quad (1)$$

o:

$$\frac{dx}{dt} = \mu x \quad (2)$$

μ es la tasa de crecimiento específico y representa la tasa de crecimiento por unidad de biomasa. Su dimensión es h^{-1} . Si μ es constante, se puede derivar que el crecimiento es exponencial:

$$X = X_0 e^{\mu t} \quad (3)$$

$$\ln (X/X_0) = \mu \cdot t \quad (4)$$

La figura 1, muestra una curva típica de crecimiento.

- Tiempo de Duplicación.

El tiempo de duplicación t_d , es el tiempo necesario para doblar la cantidad de células o biomasa ($X = 2X_0$)

$$t_d = \ln 2/\mu = 0.693/\mu \quad (5)$$

Tanto μ como t_d , dependen del tipo de microorganismos y las condiciones fisiológicas (clase y concentración de la energía y sustrato, fuente de carbono y receptor de electrones, pH, temperatura etc.). Bajo ciertas condiciones fisiológicas estos parámetros son propiedades características de un microorganismo.

- Producción y Crecimiento.

El coeficiente de producción se puede definir como la cantidad de biomasa formada por cantidad de sustrato utilizado:

$$y = dx/ds \quad (6)$$

$$y = (X - X_0)/(S - S_0) \quad (7)$$

La cantidad de biomasa formada por cantidad de sustrato utilizado, depende de los organismos, las propiedades nutricionales del medio y la tasa de crecimiento.

- Efecto de la Concentración de sustrato sobre la tasa de Crecimiento.

La tasa de crecimiento específico se puede describir de acuerdo a la ecuación de Monod:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{S_0 + K_m} \quad (8)$$

S es la concentración del sustrato limitante del crecimiento y K_m es la concentración del sustrato a la cual $\mu = 0.5 \mu_{\max}$. Este parámetro se re-

laciona inversamente con la afinidad del organismo por un sustrato . La figura No.2 da la relación entre μ y S.

Rearreglando la ecuación No.8 se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_m}{S \cdot \mu_{\max}} + \frac{1}{\mu_{\max}} \quad (9)$$

La figura No.3; muestra como se pueden calcular μ_{\max} y K_m .

- Cultivos Quimiostáticos.

Un cultivo quimiostático es un sistema con biomasa activa y una entrada y salida constante, F. La tasa de dilución: D, se define por F/V, siendo V el volumen del sistema. Para crecimiento bacterial en cultivos continuos en estado estacionario, se pueden derivar las siguientes ecuaciones:

$$\mu = D \quad (10)$$

$$S = \frac{K_m \cdot D}{(\mu_{\max} - D)} \quad (11)$$

$$X = Y (S_r - S) = Y \left| S_r - \frac{K_m \cdot D}{(\mu_{\max} - D)} \right| \quad (12)$$

μ se puede escoger por medio de la tasa de dilución. Por lo tanto relaciones entre μ y S, pueden determinarse experimentalmente (Figuras 2 y 3). Una ventaja del cultivo continuo es que las bacterias pueden crecer a muy bajas concentraciones de sustrato.

- Curvas (μ -S) de Metano-sarcina y Metanotrix.

La metanosarcina y la metanotrix son los más importantes metanógenos que degradan acétato. La activación de acetato en estos organismos difiere significativamente. La activación en metanosarcina-acetato se hace por una acetato-quinasa, la cual necesita 1 ATP, mientras que la activación de la metanotrix ocurre vía una tioquinasa, requiriendo 2 ATP. Estas

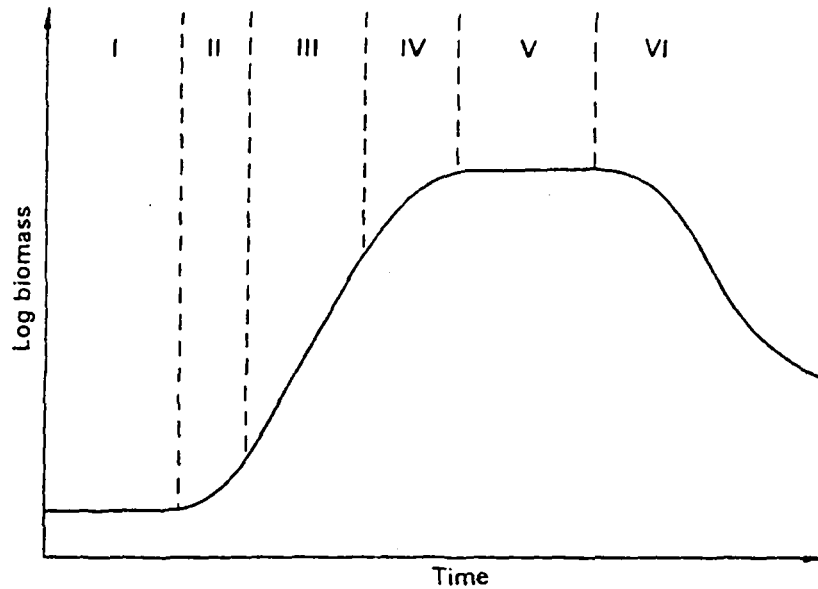


Figura No.1 Curva de crecimiento Batch con seis fases: I, fase retardada, II, crecimiento Acelerado, III, crecimiento exponencial, IV, Desaceleración de crecimiento, V, estado estacionario; VI, declinación.

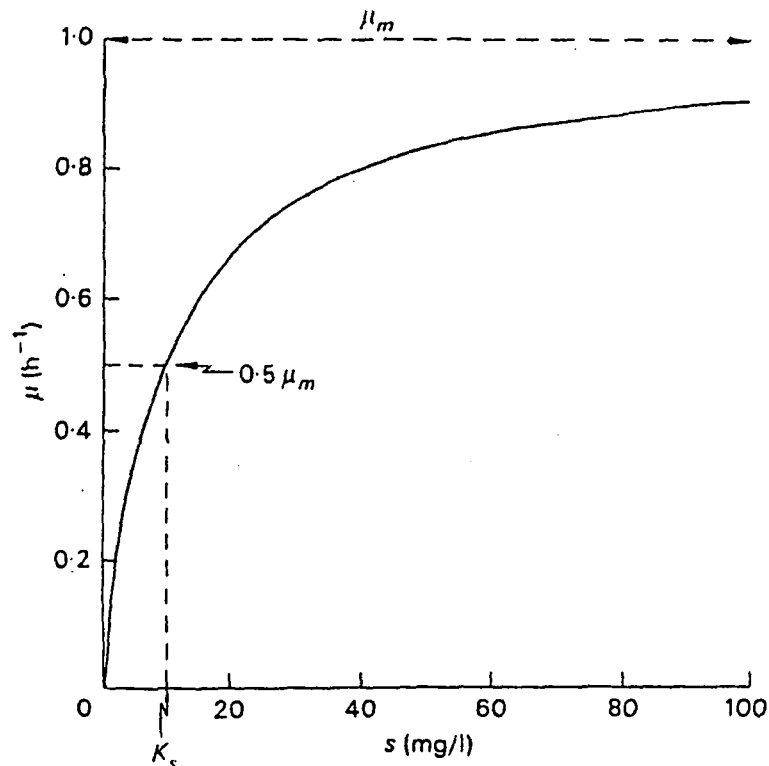


Figura No.2 Tasa Especifica de crecimiento (μ) graficada como una función de la concentración del sustrato (S) de acuerdo a la ecuación de Monod $\mu = \mu_m S / (S + K_s)$ donde $\mu_m = 1.0 \text{ h}^{-1}$ y $K_s = 10 \text{ mg/L}$.
 Nota: Cuando $S = K_s$, $\mu = 0.5 \mu_m$.

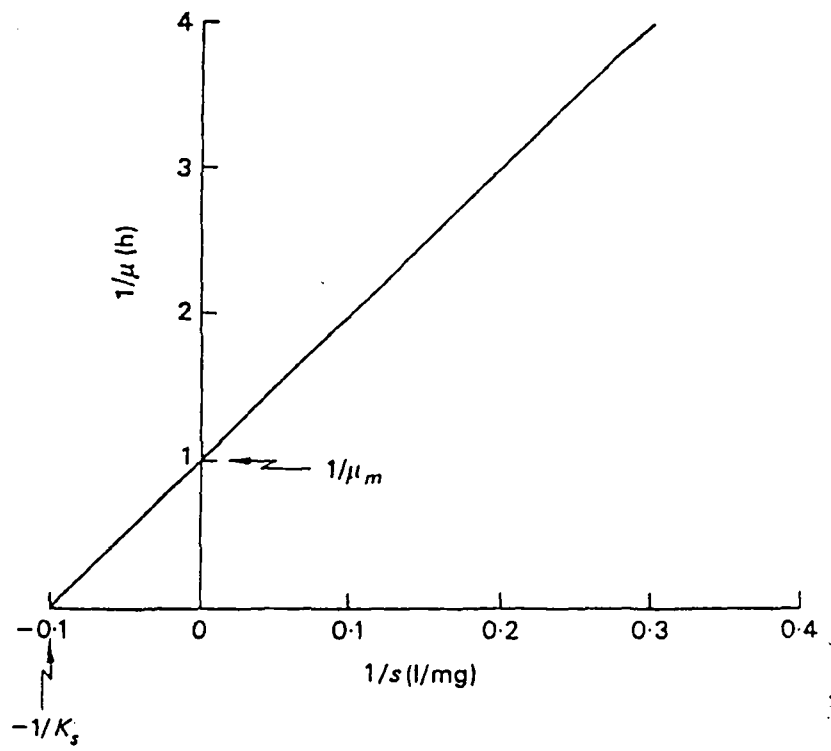


Figura No.3 Gráfica de datos recíprocos para la Figura No. 2

diferencias resultan en una mayor afinidad de la metanotrix por el acetato, sin embargo la metanosarcina tiene mayor tasa de crecimiento y producción.

Por lo consiguiente la metanosarcina es dominante en cultivos enriquecidos a altas concentraciones de sustrato; mientras la metanotrix es más abundante en sistemas con bajas concentraciones de acetato.

TRANSFERENCIA DE INTERESPECIES DE HIDROGENO.

INTRODUCCION

El hidrógeno es uno de los factores de regulación de la degradación anaeróbica de la materia orgánica. En muchos sistemas naturales y creados por el hombre (sedimentos, rumen, pantanos y reactores anaeróbicos) el hidrógeno se produce y se consume continuamente. La presión parcial del hidrógeno en tales sistemas es muy baja. Presiones parciales de hidrógeno bajas tienen fuertes efectos sobre el metabolismo de las bacterias fermentativas y acidogénicas. La interacción entre bacterias productoras y consumidoras de hidrógeno se llama transferencia de interespecies de hidrógeno.

El fenómeno completo de transferencia de interespecies de hidrógeno se basa en:

$$\Delta G' = \Delta G^{\circ'} + RT \ln \{H_2\}$$

Si la presión parcial del hidrógeno disminuye un factor de 10, la reacción se hace favorable aproximadamente en 5.8 KJ.

- Bacterias Consumidoras de Hidrógeno.

Varios tipos de bacterias anaerobias están disponibles para oxidar hidrógeno, por ejemplo bacterias, nitrato-reductoras, sulfato-reductoras, metanogénicas y homoacidogénicas. En bioreactores anaeróbicos, las bacterias metanogénicas son los organismos consumidores de hidrógeno más importantes, sin embargo ellas tienen menor afinidad por el hidrógeno,

comparadas con las bacterias nitrato y sulfato reductoras. Por lo tanto estas bacterias pueden mantenerse así mismas en ausencia de nitrato y sulfato. Debido a la acción de las bacterias consumidoras de hidrógeno, la concentración de hidrógeno puede ser muy baja en ecosistemas anaeróbicos. Para el rumen y sedimentos se han reportado valores de 10^{-4} y 10^{-6} atmósferas respectivamente.

Anaerobias productoras de Hidrógeno.

De igual forma que la respiración y la fermentación, la reducción de protones es un mecanismo para regenerar los mensajeros de electrones, involucrados en la degradación de compuestos orgánicos. Al momento se sabe de muchas bacterias que están disponibles para producir hidrógeno. Estos organismos pueden dividirse en 4 grupos diferentes: (a) organismos fermentativos, (b) organismos obligadamente reductores de protones, (c) bacterias sulfato-reductoras y (d) bacterias homoacetogénicas.

(a) Organismos fermentativos: Los cuales son capaces de producir además de compuestos orgánicos reducidos, tanto hidrógeno como una clase de reductores equivalentes que pueden ser influidos por la presión parcial de H_2 (p_{H_2}). No obstante la conversión de glucosa a acetato, CO_2 e hidrógeno tiene un ΔG° negativo, las bacterias fermentativas no están disponibles para producir estos compuestos sino únicamente los productos de fermentación a altas presiones parciales de hidrógeno. Esto a causa de que la transferencia de NADH a hidrógeno tiene un ΔG° positivo. Un ejemplo de transferencia de interespecies de hidrógeno entre *Ruminococcus albus* y *Wolinella succinigena* (formavibrio) se da en la figura No.4.

(b) Organismos obligadamente reductores de protones: Significa que las bacterias no son capaces de producir equivalentes reducidos en forma diferente a la generación de hidrógeno, por ejemplo las bacterias que degradan propionato, butirato y benzoato a acetato, CO_2 e hidrógeno, bajo condiciones metanogénicas. La presión parcial del hidrógeno, influye etapas especiales del metabolismo. Por ejemplo la degradación del propionato ocurre vía la senda del succinato como se describe en la figura No.5. Especialmente la conversión de succinato a fumarato

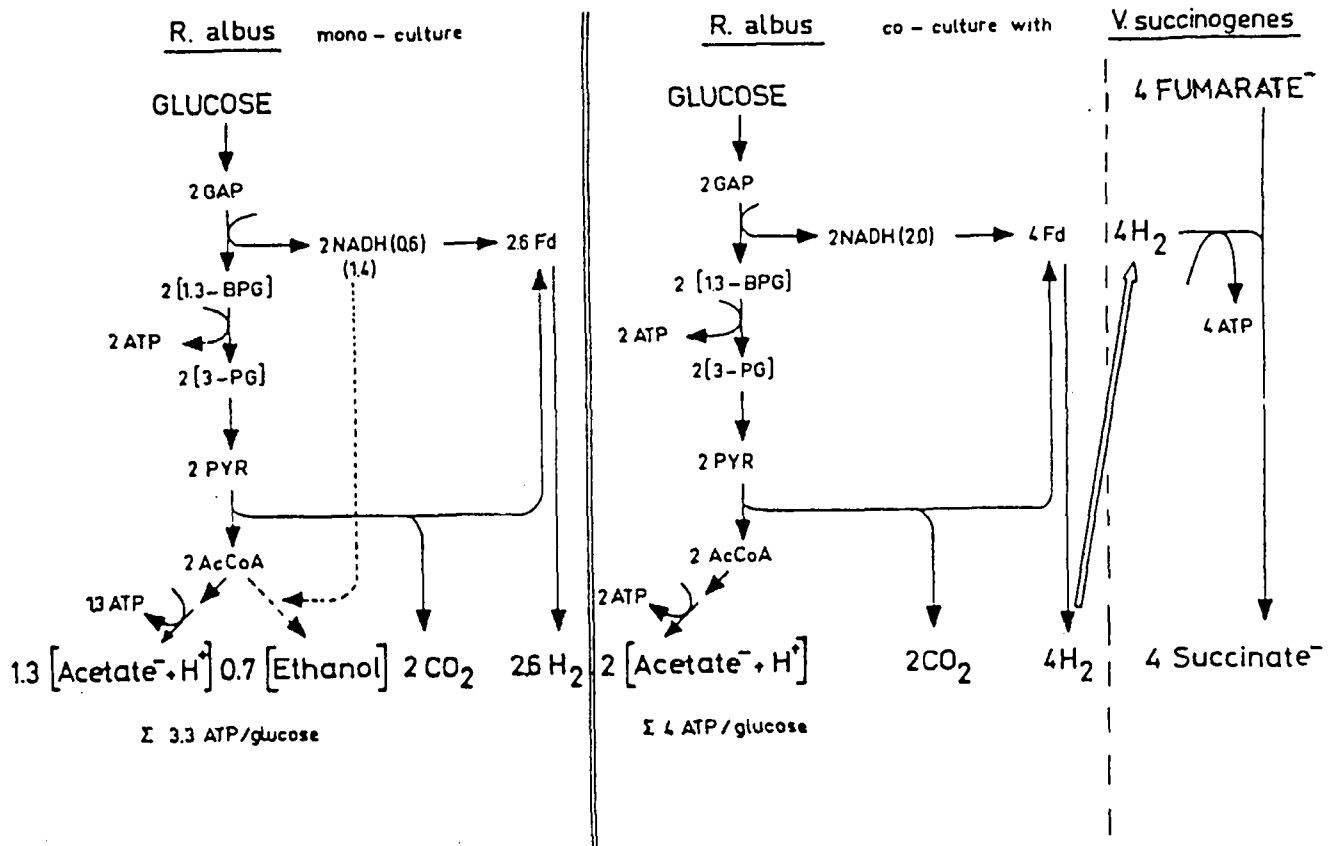


Figura No.4 Variación de la ganancia de ATP en la fermentación ramificada de la glucosa de *Ruminococcus albus* por transferencia de interespecies de hidrógeno a *succinogenus vibrio* (para comparación véase la figura No.13). Abreviaciones: GAP gliceraldehidofosfato; 1, 3BPG bis-fosfato-glicerato; 3-P-6, 3 fosfoglicerato, PYR, piruvato Ac CoA, acetil coenzima A; Fd, ferredoxina.

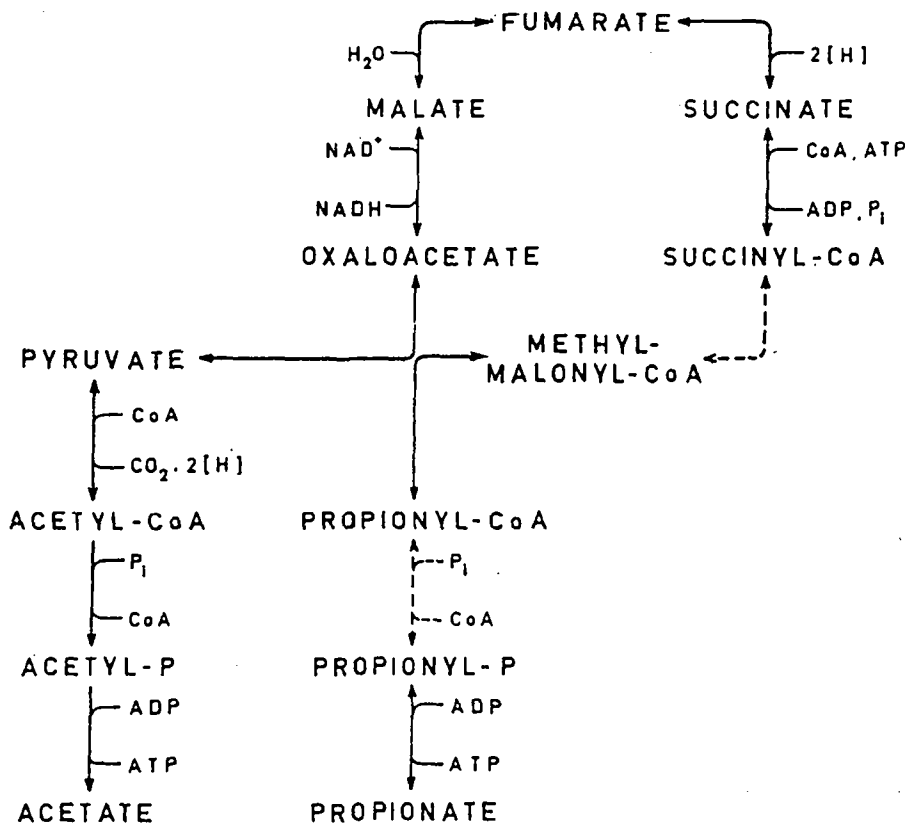


Figura No.5 Vía para la degradación de propionato a acetato.

es termodinámicamente desfavorable. Con las Tablas de Thauer es posible calcular a que presión de hidrógeno (p_{H_2}) se hace factible la conversión de propionato y a que presión de hidrógeno es también posible la oxidación por metanógenos.

(c) y (d) Bacterias Sulfato-reductoras y homoacetagénicas: Son bacterias que pueden producir o consumir H_2 dependiendo de las condiciones ambientales. Las bacterias sulfato-reductoras son capaces de producir hidrógeno a partir de lactato o etanol en ausencia de sulfatos y en presencia de bacterias metanogénicas. Sin embargo en presencia de sulfato no se forma hidrógeno.

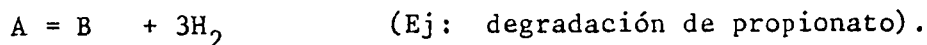
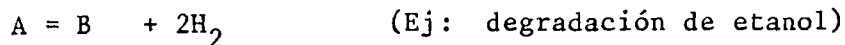
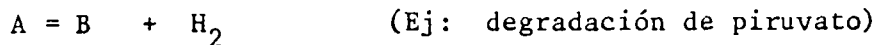
Las bacterias homoacetogénicas, son capaces de reducir CO_2 a acetato, con hidrógeno. Por lo tanto estas bacterias unicamente están disponibles para fermentar azúcares y lactato a acetato. A causa de que estas bacterias tienen solamente escasa afinidad por el hidrógeno, éste es excretado en presencia de otro hidrogenotrófico.

- Influencia del ΔG° .

No toda hidrogenación depende fuertemente de la presión parcial de hidrógeno. Por ejemplo el piruvato facilmente es convertido a acetato, CO_2 e hidrógeno, aún en ausencia de un consumidor de hidrógeno. La razón de esto es que los equivalentes reducidos se forman a nivel de ferredoxina. Deshidrogenaciones a nivel de NADH (deshidrogenación de lactato, etanol, malato, alanina, glutamato etc.) son altamente desfavorables.

- Efecto de la estequiometría.

La figura No.6, muestra el efecto de la presión parcial de hidrógeno sobre las reacciones:



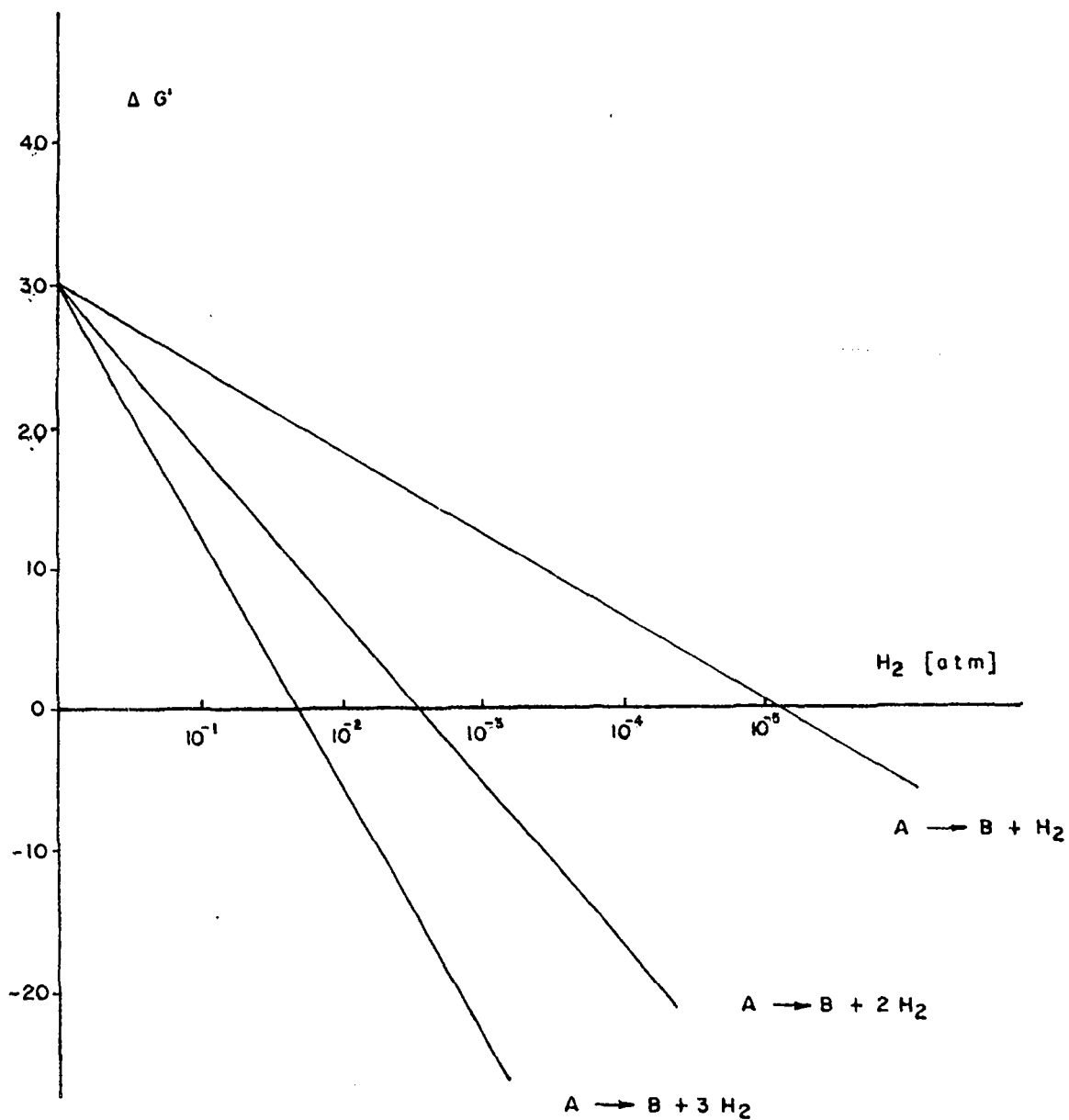


Figura No.6 Efecto de la presión parcial de Hidrógeno sobre reacciones con estequiometrias diferentes.

ARRANQUE Y GRANULACION

General

Un aspecto importante en el tratamiento anaeróbico de aguas residuales es el arranque del reactor. Debido a la baja velocidad de crecimiento de las bacterias metanogénicas, el arranque de sistemas anaerobicos requiere más tiempo que el de sistemas aeróbicos. El arranque de una instalación depuradora anaeróbica puede requerir varios meses, dependiendo de la cantidad de biomasa activa inoculada. Puesto que un arranque rápido es crucial, es necesario profundizar en el estudio de los procesos y mecanismos que juegan un papel importante en este proceso.

El tiempo requerido para el arranque esta fuertemente determinado por la velocidad de crecimiento de las bacterias implicadas, así como por el tiempo de residencia del lodo. La tasa de crecimiento depende de la disponibilidad de suficientes nutrientes, la presencia de compuestos inhibidores y la concentración de sustrato. En particular, la concentración de ácidos grasos volátiles tiene una gran importancia ya que determina la tasa de crecimiento de las bacterias acetogénicas y metanogénicas ($\mu = 0.1 - 0.4 \text{ d}^{-1}$). El tiempo de residencia del lodo viene dado por la eficacia con la que la biomasa es retenida en el reactor. Una buena retención del lodo es esencial ya que a las elevadas velocidades de carga generalmente aplicadas en reactores anaeróbicos, la velocidad de dilución ($D > 4 \text{ d}^{-1}$) es mayor que la tasa de crecimiento de las bacterias anaeróbicas.

Un mecanismo efectivo de retención es la inmovilización del lodo a través de la fijación de bacterias. El lodo anaeróbico parece tener la capacidad de fijarse muy eficazmente a diferentes tipos de superficies. La naturaleza de la matriz portadora juega un importante papel en el grado de fijación, como es evidente en las investigaciones realizadas por Van den

Berg (1982) con reactores de flujo descendente (Fig.1) y Webers (1983) con filtros anaerobios.

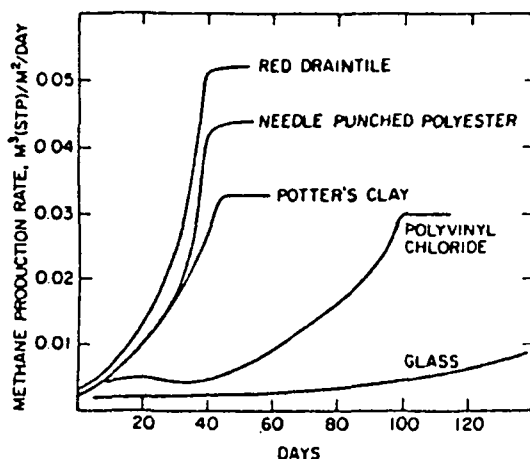


Figura 1. Efecto de la matriz portadora en el arranque de reactores de película fijada en flujo descendente ($T=35^{\circ}\text{C}$; sustrato: concentración del agua residual $\text{DQO}=10\text{ kg/m}^3$; Volumen del reactor: $0.8 - 1.2\text{ l}$; relación área/volumen $100-150\text{ m}^2/\text{m}^3$). Referencia: Van den Berg, 1982.

Eje Y: velocidad de producción de CH_4

Eje X: Días

teja roja (= red draintile)

poliester poroso (= needle punched polyester)

arcilla (= potter's clay)

PVC (= polyvinylchloride)

vidrio (= glass)

La inmovilización tiene lugar por fijación del lodo en superficies estáticas (matriz de un filtro anaerobio, filtro fijo) o superficies de un material móvil (material portador en un reactor de lecho fluidizado o expandido) y también por formación de lodo granular, en el cual el material desempeña una función de menor importancia. El proceso de granulación tiene lugar en reactores de flujo ascendente, tal como es el caso del UASB.

En el arranque de un reactor de lecho fluidizado la siguiente condición debe ser mantenida (Heijnen, 1984):

$$D \gg u_{max}$$

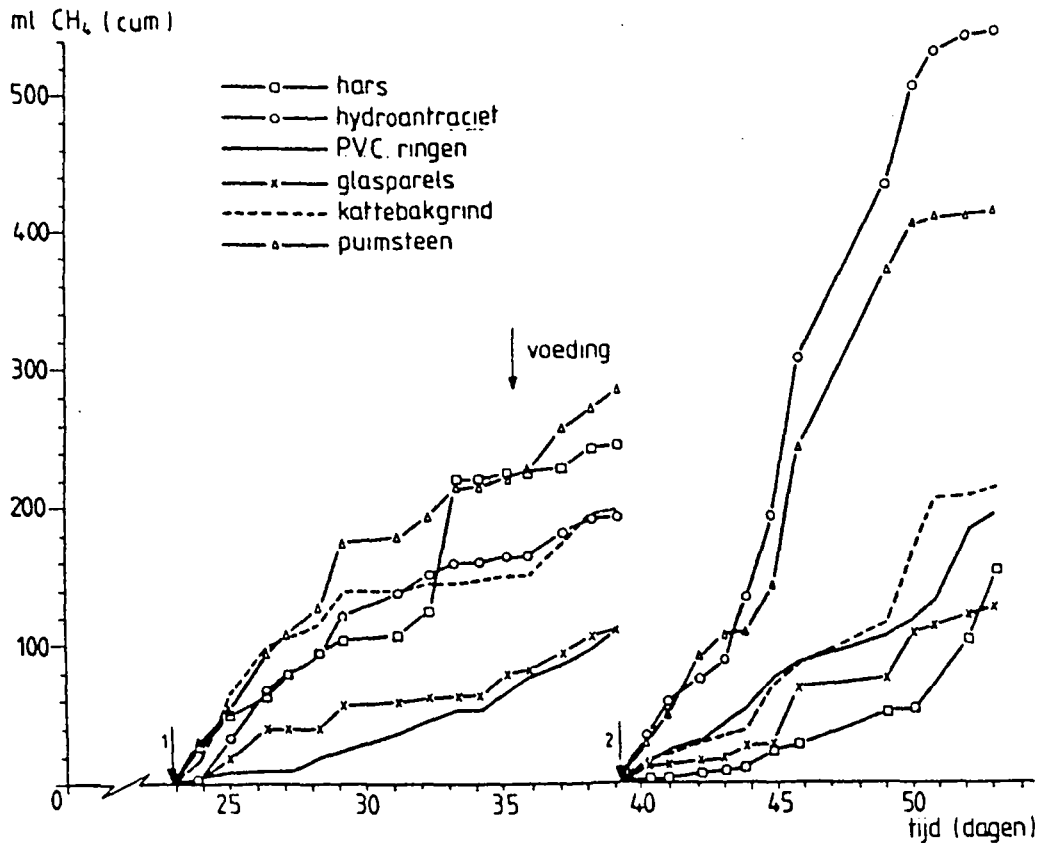


Figura 2. Efecto del tipo de material portador en la producción de metano acumulativa durante el arranque de filtros anaerobios alimentados discontinuamente (Sustrato: 3g acetato + propionato DQO/l; volumen del reactor 0.125 l). Referencia: Webers, 1983.

Eje Y: ml CH₄
 Eje X: tiempo (días)
 resina (= hars)
 hidroantracita (= hydroantraciet)
 anillos de PVC (= PVC-ringens)
 perlas de vidrio (= glasparels)
 vermiculita (= kattedakgrind)
 piedra pómez (= puimsteen)
 alimentación (=voeding)

De otro modo, la materia no fijada puede acumularse, lo que además, y de acuerdo con Heijnen, llevaría a la hidrólisis enzimática de los exopolímeros adherentes que fijan los organismos a la superficie portadora. Heijnen sugiere que para aguas residuales no acidificadas D debe ser 14.5 d⁻¹ y en el

caso de aguas residuales completamente acidificadas, mayor que 7.7 d^{-1} .

El proceso UASB

El proceso UASB dispone de un único dispositivo de retención de lodo, el separador de tres fases, de ahí que un arranque rápido sea condición esencial para la adecuada aplicación del proceso.

Cuando ya se ha desarrollado un lecho de lodo granular o en el caso de que el UASB haya sido inoculado con lodo granular, es muy importante prevenir el deterioro de la calidad del lodo granular.

El arranque puede caracterizarse de acuerdo con el desarrollo de la biomasa en el reactor (Fig. 3).

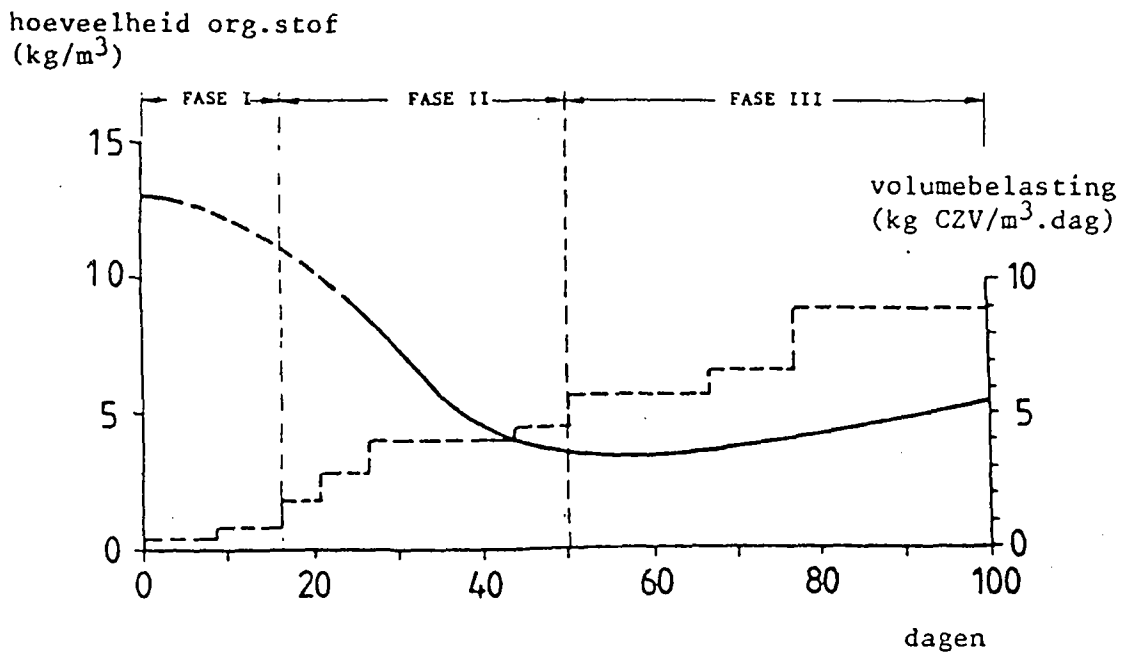


Figura 3. Arranque representativo de un reactor UASB, inoculado con lodo no adaptado de un digester municipal (Sustrato: 3 g acetato y propionato $\text{DQO} \cdot \text{l}^{-1}$; ----- carga volumétrica, ——— conc. de sólidos orgánicos en el reactor)

Eje Y: conc. sólidos orgánicos ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
carga volumétrica ($\text{kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)

Eje X: Días

periodo I (= fase I); periodo II (= fase II); periodo III (= fase III).

Periodo I. (carga volumétrica $< 3 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$) Durante este periodo la actividad de la biomasa anaeróbica presente en el reactor aumenta. La fracción de lodo ligero (coloidal) es arrastrada fuera del reactor.

Además una pequeña cantidad de lodo será arrastrada a consecuencia de la erosión del lecho de lodos (arrastre por erosión). Al incrementar la carga volumétrica del líquido y el gas, el lecho de lodos puede expandirse de tal modo que el reactor se verá completamente lleno de biomasa. Al final de este periodo pueden aparecer problemas de flotación del lodo.

Periodo II. (carga volumétrica $2-5 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$). Durante este periodo tiene lugar un intenso arrastre de lodo, ya que la gran expansión del lecho de lodos hace que la biomasa sea expulsada del reactor (arrastre por expansión). Como consecuencia, y debido a la pérdida de biomasa activa, el arranque se ve retardado. La carga específica del lodo aumenta marcadamente durante este periodo (a un valor de 2 kg DQO.kg^{-1} materia orgánica. d^{-1} para aguas residuales sintéticas que contienen ácidos grasos volátiles a 30°C).

Durante este periodo tiene lugar una selección entre lodo ligero y pesado. Las partículas pesadas permanecen en el digestor, y sobre ellas se desarrollan por adhesión aglomerados de lodo, que crecerán para formar gránulos con una sección transversal de varios milímetros. Al final del periodo II puede distinguirse claramente un lecho de lodo granular.

Periodo III. (carga volumétrica $> 3-5 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$). La concentración de biomasa en el digestor aumenta de nuevo al inicio de este periodo, a consecuencia del creciente desarrollo de nueva biomasa sobre o dentro de los gránulos, mientras que el crecimiento de lodo disperso continúa disminuyendo. En este momento la carga puede ser aumentada hasta el nivel deseado.

Pueden desarrollarse diferentes tipos de gránulos:

gránulos tipo Sarcina. Se encuentran de forma esporádica, a menos que las condiciones ambientales estimulen el crecimiento de Sarcina (elevadas concentraciones de acetato). En condiciones mesofílicas se presentan como gránulos de pequeño tamaño (< 0.5 mm diámetro) y por ello pueden ser fácilmente arrastrados fuera del reactor junto con el lodo floculento.

gránulos fibrosos. Estos gránulos tienen un diámetro de hasta 5 mm y presentan una estructura predominantemente filamentosa. Estan formados por los mismos microorganismos que hubieran sido arrastrados fuera del sistema de haber crecido en forma dispersa. Los filamentos son cadenas multicelulares (a menudo mayores de 100) de Methanothrix soehngenii. Estos filamentos parecen adherirse muy eficazmente sobre la superficie de sólidos. Partículas inertes del lodo inoculado (fragmentos lignocelulósicos de plantas, resto de insectos) pueden servir como núcleos de desarrollo granular. Evidentemente la forma de las partículas inertes es de importancia (por ejemplo en el caso de la cápsula de una semilla, la adhesión ocurre primeramente en la parte cóncava o en el caso de un fragmento de hoja que se presenta enrollada, en su parte interior).

En general, el material soporte original será completamente recubierto por biomasa, con posterior desarrollo granular. Originalmente, los gránulos filamentosos presentan una apariencia primordialmente "vellosa", pero se vuelven más compactos o más redondeados a cargas elevadas o crecientes velocidades del líquido y el gas.

granuloso tipo "varilla". De acuerdo con el trabajo de Huser (1981), Methanothrix puede crecer en dos diferentes tipos morfológicos: como largos filamentos y como fragmentos cortos de cadena de 4 - 6 células (varillas). Esta última forma parece ser dominante en gránulos formados cuando agua residual es utilizada (por ejemplo lodo granular de CSM). Los granulos tipo "varilla" son mas pequeños que los filamentosos (< 2 mm de diámetro). Los gránulos desarrollados en aguas residuales reales parecen diferir en composición y forma. Los gránulos pueden tener bien una forma redondeada y estar formados por

láminas (lodo de Aviko), bien una estructura irregular con distribución homogénea de la biomasa sobre el gránulo (lodo de CSM) o bien una estructura en forma de aguja (lodo de ZBB). El contenido en cenizas puede variar también considerablemente (de 15% en gránulos de CSM a 65% en gránulos de ZBB). En la mayoría de los casos, es característico un bajo contenido en cenizas.

Hay diferentes factores que influyen en el arranque de un reactor. El inóculo tiene un papel importante. Cuando no hay ningún lodo (granular) disponible para el arranque de un reactor, la mejor alternativa es lodo activo de un digester municipal. El arranque es también posible con estiércol de vaca o fangos biológicamente activos de aguas superficiales contaminadas. La actividad específica de lodos de digestores municipales varía entre $0.05 - 0.20 \text{ kg DQO.kg}^{-1} \text{ SSV.d}^{-1}$. Una alta actividad específica inicial no parece ser una garantía para un arranque más favorable ó el desarrollo de granulación. De acuerdo con las investigaciones de Zeeuw (1984), es claramente mas efectivo inocular con un lodo denso y con baja actividad que con un lodo más ligero y activo. El aumento de la actividad metanogénica durante el arranque de dos reactores inoculados con dos tipos de lodos se muestra en la fig. 4. Los dos tipos de lodo pueden ser caracterizados de la forma siguiente.

Tipo A es un lodo de digester municipal con una concentración de $75 \text{ kg sólidos secos.m}^{-3}$. El lodo no es homogéneo, una parte de la materia orgánica es coloidal y será arrastrada sa fuera del sistema rápidamente. El lodo retenido sin embargo tiene buenas características de sedimentación ($\text{SVI} = 40 \text{ ml/g sólidos secos}$). Debido a la buena sedimentación la expansión de lecho será muy pequeña.

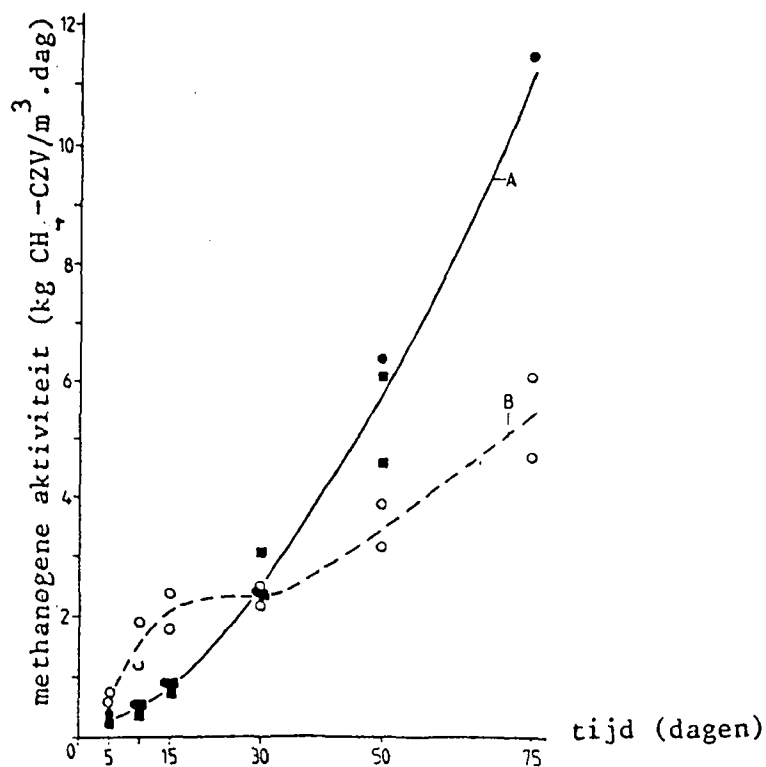


Figura 4. La actividad metanogénica durante el arranque de digéstore UASB inoculados con dos tipos de lodo (tipo A = lodo concentrado y relativamente inactivo; tipo B = lodo menos concentrado con mayor actividad) exp. con acetato como único sustrato exp. con una mezcla de acetato y propionato como sustrato. Referencia: de Zeeuw, 1984.

Eje Y: actividad metanogénica (kg CH₄-DQO.m⁻³.d⁻¹)
 Eje X: Tiempo (días)

Tipo B. Este lodo es mucho más homogéneo y tiene una menor concentración de sólidos secos (30 kg.m⁻³ ó menos). El SVI es bastante alto, 100ml/g sólidos secos. Debido en parte a su alta actividad específica este lodo se expandirá durante el proceso de arranque.

En la figura 4, se observa que inicialmente es más rápido el arranque de un reactor con lodo B. Debido a la expansión del lecho de lodos, la continuación del proceso de arranque se ve retardada. El arranque de un reactor inoculado con el lodo inactivo y más denso (tipo A) será inicialmente más lento, pero debido a la ausencia de arrastre por expansión, finalmente el proceso de arranque será más rápido. Los gránulos formados a partir de los dos lodos de inoculación, también parecen ser diferentes. Gránulos tipo "varilla" fueron obtenidos con el lodo del tipo A, mientras que a partir del lodo del tipo B se desarrollaron gránulos filamentosos. Ello puede ser explicado en base a la diferencia en el tiempo de residen-

cia del lodo durante el arranque con los dos tipos de inóculo. (Véase Fig 5).

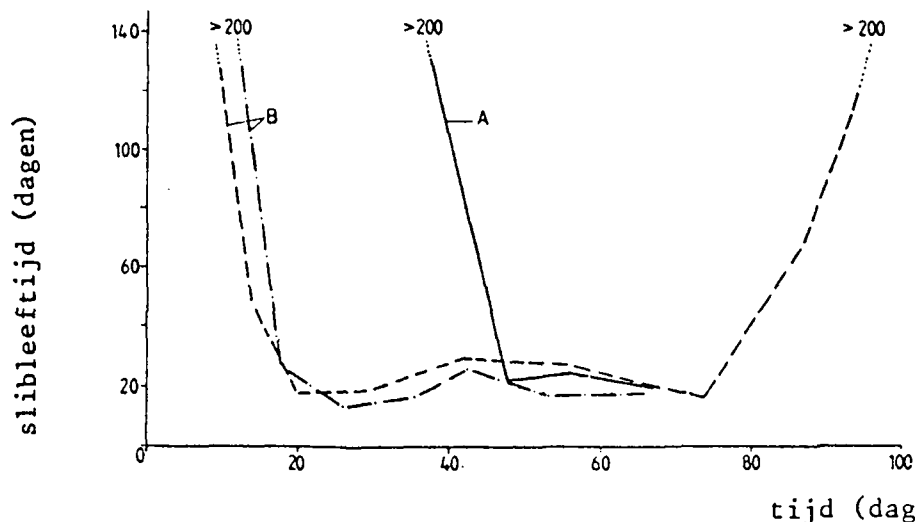


Figura 5. El tiempo de residencia del lodo durante el arranque de reactores UASB inoculados con lodo de digester municipal tipo A y B. (concentración de lodo de inoculación: 10 kg sólidos orgánicos. m^{-3} ; sustrato: mezcla de acetato + propionato de 3 a 6 kg DQO. m^{-3}). Referencia: de Zeeuw, 1984).

Eje Y: tiempo de residencia de lodo (días)
Eje-X: tiempo (días)

Con el lodo de inoculación tipo B el arrastre por expansión causará una disminución en el tiempo de residencia de lodo (a 20 días) durante la etapa inicial del arranque. La hipótesis es que bajo esas condiciones, el lodo puede aglomerarse por adhesión de la filamentos de Methanothrix a un material soporte inerte o a otros filamentos. La disminución del tiempo de residencia del lodo en el reactor inoculado con el lodo tipo A tiene lugar en un momento en el que ya pueden desarrollarse granulos macroscópicos (diam. = 0.5 mm). En el caso de inoculación con lodo de digester municipal, para el que se prevea un elevado arrastre por expansión, no será necesario arrancar con mucho lodo. La concentración mínima alcanzada durante el proceso de arranque fue la misma independientemente de que la concentración fuera 6 ó 15 kg sólidos orgánicos. m^{-3} . La adición de diferentes porcentajes (en base a SSV) de lodo granular adaptado al lodo de digester municipal parece ser

responsable de una clara aceleración del proceso de arranque (véase Fig. 6). También se ve acelerada la formación de granulos. Además, parece que la inoculación con lodo de digester municipal junto con cierta cantidad de gránulos tipo "varilla" resulta en la formación de gránulos tipo "varilla".

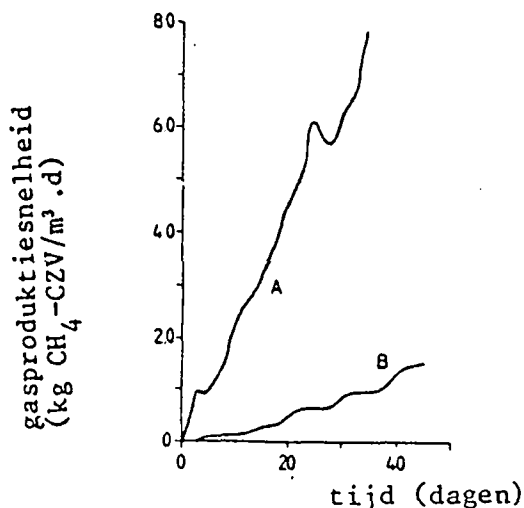


Figura 6. La velocidad de producción de gas durante los experimentos de arranque sin (B) y con adición (A) de pequeñas cantidades (5% SSV/SSV) de lodo adaptado al lodo de digester municipal. Referencia: de Zeeuw, 1984.

Eje Y: velocidad de producción de gas g CH₄-DQO.m⁻³.d⁻¹)
 Eje X: tiempo (días)

La presencia de material de soporte en el inóculo no es necesaria para la formación de gránulos, pero parece tener un efecto favorable. Si el lodo de digester municipal es tamizado (tamaño de malla + 0.44 mm) se desarrollan granulos filamentosos débiles. La adición de materiales de soporte (por ejemplo hidroantracita) es responsable de un arranque más rápido y formación de gránulos más fuertes. En análisis macroscópicos (estereoscopio) se observa que el material de soporte adicional esta colonizado por el lodo.

Durante el proceso de arranque es importante seguir los siguientes parámetros:

- Concentración y composición de ácidos grasos volátiles en el efluente. Un aumento brusco en la concentración de ácidos grasos volátiles indica sobrecarga del sistema y resultará en

un retraso en el proceso de arranque. Coincidiendo con situaciones de sobrecarga se observan concentraciones crecientes de H_2 en el biogas. Ello puede causar una severa inhibición de la población acetogénica, llevando a la acumulación de propionato en el efluente. La presencia de altas concentraciones de ácidos grasos debería ser evitada, ya que favorece la formación de gas en la zona de sedimentación del digestor. Además, se recomienda prevenir el desarrollo de gránulos del tipo Sarcina ya que los gránulos filamentosos y del tipo "varilla" (con Methanothrix como acetoclasta predominante) se harán más grandes que los anteriores y como consecuencia podrán sedimentar mejor. Adicionalmente, con este tipo de gránulos será posible conseguir mejores eficiencias en la eliminación de DQO debido a su mayor afinidad por el sustrato. Fig. 7 muestra que para conseguir buenas condiciones de selección en el reactor debería mantenerse una baja concentración de acetato (< 1 mM)

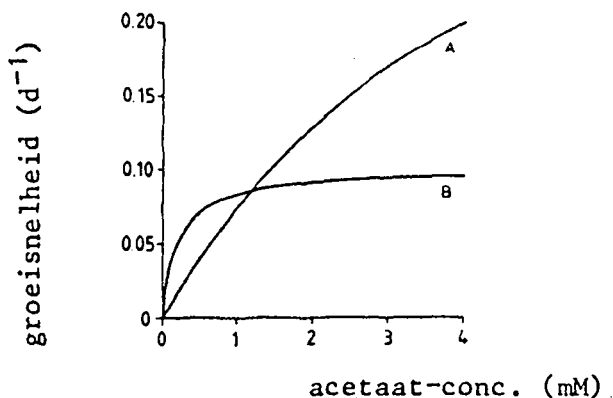


Figura 7. La relación entre la concentración de acetato y la tasa de crecimiento de Methanosarcina barkeri (A) y Methanothrix soehngenii (B) calculada con la ayuda del modelo de Monod.

A: $u_{max} = 0.45 \text{ d}^{-1}$ $K_s = 5 \text{ mM}$
 B: $u_{max} = 0.10 \text{ d}^{-1}$ $K_s = 0.2 \text{ mM}$

Eje Y: tasa de crecimiento (d^{-1})

Eje X: concentración the acetato (mM)

- La producción de gas. Una medición continua de la producción de gas, permite la rápida evaluación del proceso. Situaciones de sobrecarga (por ejemplo debidas a un incremento de la DQO en el agua residual, exigen una rápida respuesta para evitar perturbaciones drásticas (y consecuente retraso en el arran-

que). Con este propósito, el seguimiento continuo de la concentración de H_2 en el gas proporcionará la información más precisa a cerca del desarrollo del proceso.

- La dinámica del lodo El seguimiento del arrastre del lodo y el perfil de biomasa (distribución del lodo en función de la altura del reactor) permiten entender el desarrollo del proceso de granulación (vease Fig. 3). La determinación del perfil de biomasa permite calcular la cantidad total de lodo presente en el reactor, y junto con la producción de metano, la actividad específica. Los perfiles de lodo ilustran asimismo el desarrollo del lecho de lodos (Véase Fig. 8).

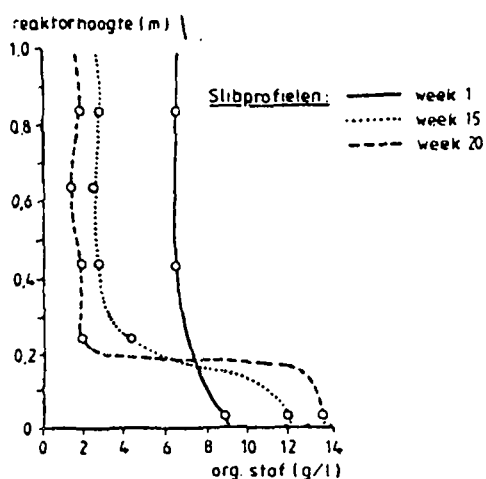


Figura 8. Ilustración del desarrollo del lecho de lodos a partir de perfil de lodos (volumen del reactor: 30 l, sustrato: 3 g de acetato + propionato DQO/l).

Eje Y: altura del reactor (m)
 Eje X: materia orgánica (g/l)
 perfil de lodos ————— semana 1
 semana 15
 - - - - - semana 20

Si bien el arrastre de lodo disperso es deseable, un fuerte y rápido arrastre (por ejemplo como resultado de flotación) debería evitarse, ya que entonces centros potenciales de formación de gránulos (= partículas de lodo relativamente pesadas en las que tiene lugar la fijación de biomasa) son retenidos parcialmente. Por lo general, el proceso de granulación tiene lugar paralelamente a un descenso en el contenido

de cenizas. El contenido en cenizas disminuye de 35-50% a 10-20%. Una perturbación importante del proceso de arranque puede ser la flotación masiva de lodo. Generalmente, ello es resultado de una pobre separación del gas. En particular, la presencia de proteínas y grasas parece contribuir a la aparición de flotación. En el caso de flotación se puede disminuir temporalmente la carga o tomar medidas que reduzcan la cantidad de proteínas ó grasas en el reactor. El desarrollo de la granulación puede seguirse tomando muestras de lodo del digester que podrán ser examinadas con ayuda de un estereoscopio (aumento máx. 80x). Con este método se pueden obtener información sobre la aparición de los primeros gránulos, papel y naturaleza del material soporte, y tipos de gránulos formados. Dado que la velocidad de granulación viene determinada por el crecimiento de las bacterias implicadas, es importante asegurarse de que las condiciones de crecimiento son optimas. Consecuentemente varios factores ambientales son importantes para la granulación.

- Temperatura. La granulación termofílica es más rápida que la mesofílica debido a la mayor tasa de crecimiento de las bacterias termofílicas. La temperatura óptima para las bacterias mesofílicas es 38 °C. Por cada 10 °C adicionales la tasa de crecimiento de Methanothrix soehngeni se ve incrementada en 2.05 veces. Sin embargo, por encima de 40 °C se observa un acentuado descenso en el actividad.

- pH. Para mantener un pH adecuado el el reactor (6.5-8.0) puede ser deseable tamponar el agua residual. A efectos de granulación se recomienda el uso de calcio sobre el de sodio (Fig. 9)

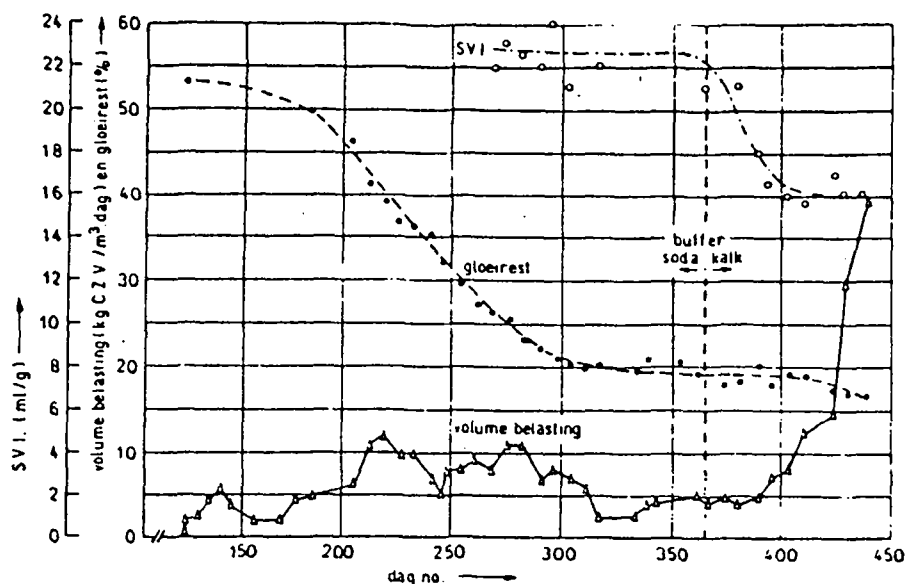


Figura 9. El arranque de un reactor UASB de 6 m³ durante el tratamiento de agua residual de patatas (DQO = 2-5 kg/m³) de Centrale Aardappel Bedrijven BV en Wezep, Holanda. La primeros gránulos aparecieron alrededor del día 250. (Referencia: Versprille, 1978).

Eje Y: - índice de volumen del lodo (ml/g) (= SVI)
 - carga volumétrica (kg DQO/m³.día) (= volumebelasting)
 - contenido en ceniza (%) (= gloerest)

Eje X: - tiempo (días)
 sodio = soda; calcio = kalk

A más bajos valores de pH (hasta 6) es aún posible obtener granulación. Sin embargo, el arranque es más difícil y el sistema menos estable.

- Nutrientes y elementos traza. Nutrientes y elementos traza deberían estar presentes en el agua residual en suficiente cantidad dado que una limitación del crecimiento por defecto de nutrientes es indeseable. Níquel es el elemento traza más importante. Es necesario para la síntesis del coenzima F430 (un tetrapirrol de níquel). Este enzima está implicado en la reducción de CO₂ a CH₄. Sulfuro (en la forma no ionizada) es tóxico a 100 mg/l, aunque a mas bajas concentraciones puede estimular la metanogénesis. Debe prestarse especial atención a la disponibilidad de elemento traza cuando el agua residual contiene sulfuro debido a la formación de sulfuros metálicos poco solubles.

La relación DQO:N:P:S en el sustrato debería ser aproximadamente 1000:5:1:1 para sustratos acidificados y 350:5:1:1 para sustratos complejos.

- Toxicidad. La inhibición causada por tóxicas debería combatirse en lo posible. Ello puede llevarse a cabo diluyendo el agua residual, con el consiguiente descenso en la concentración de las toxinas.

Estrategias para el arranque

De Zeeuw (1984) basándose en resultados con mezclas de ácidos grasos hace las siguientes recomendaciones:

- La carga volumétrica debe aumentarse escalonadamente una vez la reducción de DQO es mayor que 80-90%.
- La reducción de la DQO nunca debería ser inferior al 50%.
- La concentración de AGV permitida en el efluente depende de la DQO del influente (Véase tabla 1).

TABLA 1. Relación entre la DQO del influente y la concentración de AGV permitida en el efluente. (Referencia: De Zeeuw, 1984)

influyente (g DQO/l)	efluente (g AGV-DQO/l)
1	0.5
3 - 5	1 - 1.5
11	2.5

La carga debe ser siempre incrementada tan rápidamente como sea posible, pues en condiciones de subcarga las bacterias crecen más lentamente, lo que retrasa el proceso de arranque. Largos periodos de subcarga pueden llevar incluso al desarrollo de lodo ligero (Hulshoff Pol, 1983) debido a la limitada capacidad de selección en el sistema.

Un factor importante es la concentración de acetato en el efluente. Debe evitarse que esta concentración sea alta para impedir al crecimiento de gránulos inferiores del tipo sar-

cina. Debido a la discordancia en los datos recogidos en la literatura no podemos dar cifras de la concentración absoluta de acetato que no debería ser excedida. En el caso de la digestión mesofílica puede considerarse que 200 mg/l es la concentración crítica. Si la concentración del agua residual es elevada (> 10 g DQO/l), es aconsejable diluirla durante el arranque. En experimentos realizados con un sustrato compuesto de AGV, se observa que la granulación tiene lugar más rápidamente si la DQO del influente es 0.5-3 g/l que cuando es 10 g DQO/l. Esto es probablemente el resultado de la diferencia en selección debido a la carga hidráulica. Si la concentración del influente es 10 g DQO/l existe una insuficiente selección entre las partículas de lodo pesadas y ligeras, además, debido a la deficiente mezcla, se incrementan las posibilidades de que se presenten cortocircuitos.

A veces es difícil obtener una mezcla suficiente, en este caso inyecciones de N_2 tienen un efecto favorable. Esto fue mostrado claramente durante el arranque de un reactor de 1.8 m³ que trataba agua residual de almidón de patata (Wijbenga y Bos, 1984).

Arranque de reactores UASB con lodo granular como inóculo

Durante los últimos años, se ha obtenido mucha experiencia (a escala laboratorio e industrial) en el arranque de digestores inoculados con lodo granular.

La experiencia general sugiere que los granulos permanecen intactos incluso en aquellos casos en los que el agua residual alimentada no es ó es poco apta para el cultivo de gránulos. Tal es el caso del agua residual de mataderos, la cual presenta un elevado contenido en DQO suspendida. La purificación de este agua residual se debe primordialmente a la degradación de la DQO soluble, ya que el material suspendido en su mayoría atraviesa el lecho de lodos.

Cuando se utiliza lodo granular como inóculo pueden presentarse problemas debidos a la desintegración granular y a flotación. La desintegración granular puede deberse a razones

químicas o físicas. Asimismo, puede observarse deterioro de la calidad del lodo, sin desintegración del mismo, debido al crecimiento de nueva biomasa de mala calidad.

Tanto en experimentos realizados en el laboratorio como a escala industrial, se conocen casos en los que se presentaron problemas después del arranque del reactor UASB con lodo granular. A partir de los casos anteriores se hizo el siguiente esquema:

- En experimentos realizados a escala laboratorio en reactores UASB de 10.75 l inoculados con lodo granular ZBB (lodo cultivado en agua residual de almidón de maíz de la Industria de Almidón De Bijenkorf en Koog-aan-de Zaan), la calidad del lodo se deterioró claramente cuando se usó un sustrato compuesto de 95% sacarosa y 5% propionato. La detoración se caracterizaba por la formación de una capa mucosa de polisacáridos alrededor de los gránulos, el desarrollo de biomasa con pobres características de sedimentación, y la adhesión de granulos a flóculos ligeros. El lodo mantuvo una buena calidad en un experimento paralelo realizado con un sustrato mezcla de acetato y propionato. El lodo ZBB es cultivado en un agua residual no acidificada, y consiste de agregados formados por agujas con un elevadísimo contenido en cenizas (65%) compuestas mayormente de calcio. Aparentemente, el uso de este tipo de lodo para aguas residuales no acidificadas causa problemas. En experimentos de arranque con sacarosa como sustrato y lodo de digester municipal como inóculo, pueden formarse granulos con buenas características de sedimentación. Por ello, parece justificado concluir que una inoculación con lodo granular puede no ser la ideal para todos los tipos de aguas residuales.

- En una investigación realizada para estudiar la capacidad de depuración de un digester UASB de 12.5 l inoculado con lodo granular CSM (procedente del digester de 30 m³ en Breda, Holanda) y alimentado con un sustrato mezcla de ácidos acético, propiónico y butírico, al aplicar cargas orgánicas muy elevadas, se observaron problemas de flotación del lodo debi-

dos a la acumulación de gas. Estos problemas fueron menores a cargas inferiores.

- La aparición de problemas de flotación fue también evidente en un digester de 60 l, inoculado con lodo granular CSM que trataba agua residual de la industria de procesamiento de derivados de matadero. Esta situación fue causada aparentemente por la sustitución del separador de grasa existente por otro menos efectivo, lo que resultó en el incremento del contenido en grasa del agua residual.

- La aparición de problemas de flotación parece estar relacionada con el tipo de gránulos. Por ejemplo, los gránulos de CSM, cultivados primordialmente en agua residual acidificada, poseen una "infra-estructura abierta" lo que quizás conduce a este tipo de problemas con menos frecuencia que con gránulos Aviko. Estos últimos son cultivados en un agua residual que presenta una concentración de sólidos suspendidos bastante elevada (20%). Estos gránulos están formados por diferentes capas de biomasa y exopolímeros. Los gránulos tienen apariencia mucosa, a veces se observan canales, a través de los cuales el gas producido es liberado. Tanto en el reactor de Aviko (Steenderen, Holanda), como a escala de laboratorio este tipo de lodo parece presentar problemas de desgasificación, que conducen a situaciones de flotación.

- Experiencias en el reactor de 5500 m³ de Avebe (situado en de Krim, Holanda) han mostrado que las proteínas presentes en el influente se adhieren fuertemente al lodo granular, provocando consecuentemente una masiva flotación y arrastre del lodo.

- En el reactor UASB de la cervecería Heileman Brewery (en La Cross, Wisconsin, EEUU), arrancado con lodo granular importado (de Holanda), también se observaron problemas de flotación. Se sospechó que su origen era debido al elevado contenido en O₂ y cambiante composición del agua residual. El problema pudo ser resuelto en cierta forma, disminuyendo la concentración de O₂ e instalado un digester de acidificación previo al UASB. El lodo de este reactor UASB presentaba una cierta tendencia a

aglomerarse formando acúmulos compactos, que flotaban como tales hasta la parte superior del reactor.

Problemas de flotación de lodo granular también pueden ser causados por deficiencias en la difusión del gas hacia el exterior del gránulo ó por la adhesión de granulos a material suspendido (tal como, proteínas, grasas) presente en el influente. Se observan deficiencias en la difusión del gas cuando existe una capa mucosa a su alrededor; ello conduce al bloqueo del transporte de gas.

Como norma los reactores UASB están diseñados para una carga máxima de 15 kg DQO/m³.d, mientras que su capacidad potencial es más de 3 veces superior. Este sobredimensionamiento se aplica para mantener el flujo de gas al mínimo, lo que permite una disminución del arrastre casual de lodo debido a deficiencias en la desgasificación de los gránulos. La flotación causada por adherencia es más grave ya que conduce a un arrastre masivo del lodo fuera del digestor. Se dispone de muy escasa información a cerca de las alteraciones de las propiedades mecánicas del lodo granular ante condiciones extrañas. En condiciones de subalimentación es posible mantener lodo granular como tal. También, lodo granular usado durante varios años en el tratamiento de agua residual doméstica se conserva intacto. Experimentos recientes, en los que la deformación fue medida en una celda de compresión, muestran claramente que la resistencia de gránulos diferentes varía. El lodo CSM contiene los granulos mas resistentes. La relación entre la tensión de tijera viscosa y la erosión se estudió en un tanque de "Couette". De acuerdo con los resultados de este estudio la correlación parece ser exponencial. A partir de un cierto punto la erosión aumenta rápidamente al incrementarse la tensión de tijera. Quizás esto explica por qué el diámetro de los gránulos nunca sobrepasa un cierta valor.

Referencias

Berg, L. van den and K.J. Kennedy, 1981.

Support materials for stationary fixed film reactors for high rate methanogenic fermentations. *Biotechnology Letters*, Vol. 3, No. 4, 165-170.

Heijnen, J.J., 1984.

Biological industrial waste water treatment, minimizing biomass production and maximizing biomass concentration. PhD-thesis Technical University Delft, the Netherlands. Delft University Press.

Huser, B.A., 1981.

Methanbildung aus Acetat. Isolierung eines neuen Archaeobakteriums. PhD-thesis ETH nr. 6750, Zurich, Switzerland.

Versprille, A.I., 1978.

Anaerobic treatment of the waste water of a potato processing industry. *De Ingenieur*, 90, 762-765.

Webers, H.A.A.M., 1982.

The effect of the addition of crushed CSM-granular sludge on the start-up of UASB-reactors inoculated with digested sewage sludge and the affinity of this crushed sludge to a number of support materials.

Internal report Department of Water Pollution Control, Agricultural University Wageningen, The Netherlands

Wijbenga, D.J. and H. Bos, 1984.

Summary of the research on granular sludge formation on potato starch waste water. PAV-TNO-report, 84-5.

Zeeuw, W.J. de, 1984.

Acclimatization of anaerobic sludge for UASB-reactor start-up. PhD-thesis, Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.

TRATAMIENTO ANAEROBICO DE AGUAS RESIDUALES - SISTEMA UASB.

FACTORES AMBIENTALES QUE INCIDEN EN SU APLICACION.

Olga Rojas Ch*

INTRODUCCION

El tratamiento anaeróbico de aguas residuales, es un proceso biológico en el cual microorganismos específicos degradan la materia orgánica, presente en el agua de desecho y asimilable por ellos en condiciones anóxicas.

El proceso se fundamenta en una serie de reacciones bioquímicas que se realizan en cadena en las cuales ocurren conversiones de óxido-reducción, posibles solamente en un medio reductor, como el que se presenta en un digester anaeróbico y con la presencia de enzimas, secretadas por los microorganismos, las cuales catalizan las reacciones.

El complejo ambiente de la digestión anaeróbica es en la actualidad objeto de estudio por parte de varios investigadores, interesados en dilucidar los parámetros que inciden en su funcionamiento, como son los fenómenos bioquímicos, físico-químicos, termodinámicos, la cinética de las reacciones cuyo conocimiento permitirá un adecuado control de los mismos, así como un diseño racional y la correcta operación y mantenimiento de unidades operadas con este sistema.

Los factores ambientales que inciden un un proceso biológico, deben tenerse en cuenta porque ellos determinan un buen o mal funcionamiento del sistema. La comprensión de estos parámetros y el saber manejar adecuadamente situaciones imprevistas son situaciones ligadas que contribuyen a aumentar la eficiencia del proceso.

*Química, Profesora asociada. Universidad del Valle, Facultad de Ingeniería. Cali. Colombia.

RESUMEN

Los principales factores ambientales que inciden en un proceso anaeróbico de un agua residual, están relacionados con aquellos parámetros cuyo control permite un mejor crecimiento de la biomasa y un alto porcentaje de remoción de la materia orgánica, así como un mayor volumen de producción de biogás. Estos factores son los siguientes: nutrientes, temperatura, pH, alcalinidad y compuestos y elementos tóxicos.

La digestión anaeróbica se desarrolla con máxima eficiencia a temperaturas mayores que 30 °C. El tratamiento anaeróbico en el rango mesofílico implica la utilización de temperaturas entre 30-45 °C y es muy útil en países tropicales, en los cuales un buen diseño permitirá lograr la temperatura adecuada. Investigaciones realizadas en los últimos 5 años, sobre digestión anaeróbica termofílica hacen pensar que quizás temperaturas mayores, entre 45-65 °C tengan mejor eficiencia de remoción de sustrato y producción de metano, sin embargo este tipo de tratamiento resulta más costoso, por cuanto se requiere introducir más energía al sistema.

Los requerimientos de nutrientes para la población microbial se refieren no solamente a las necesidades de nitrógeno, fósforo y azufre, sino de elementos traza como níquel, cobalto, hierro, molibdeno, los cuales a concentraciones controladas aumentan la eficiencia del proceso. El control del pH y la alcalinidad están asociados, por cuanto la alcalinidad, permitirá mantener el pH en el rango óptimo para la metanogénesis.

Los metales pesados y los elementos tóxicos tienen una concentración relativamente alta, a la cual empiezan a ser tóxicos. Se ha comprobado que en el proceso anaeróbico se realiza una etapa de adaptación que permite la presencia de concentraciones relativamente altas, de compuestos que hasta hace pocos años se consideraban altamente tóxicos como los cianuros y los fenoles.

Las investigaciones actuales a nivel de laboratorio y planta dan mucha importancia a estos factores por cuanto su control garantiza la operatividad del sistema, sin embargo hay que tener siempre en cuenta que el control de la carga orgánica, principalmente en el arranque de un sistema es vital para un buen funcionamiento, de la adecuada aplicación de la carga orgánica depende la buena, mala o nula adaptación de la semilla al nuevo sustrato.

2 DIGESTION ANAEROBICA - PRINCIPIOS BASICOS.

La digestión anaeróbica se puede definir como un proceso bioquímico realizado en condiciones anóxicas, en el cual la materia orgánica existente

en el medio, se descompone, por acción microbial hasta metano y dióxido de carbono. En el proceso se liberan electrones cuyo receptor final es un compuesto diferente del oxígeno.

La energía liberada en la reacción es utilizada en su mayor parte para la conversión de biogás y en menor extensión por los microorganismos para satisfacer sus requerimientos vitales de metabolismo, crecimiento y reproducción.

El biogas es entonces un subproducto de la digestión anaeróbica, compuesto principalmente por metano, (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2). Gases como el nitrógeno (N_2), amoníaco (NH_3), hidrógeno (H_2) y ácido sulfhídrico (H_2S) están presentes en la mezcla gaseosa pero en menor extensión ($> 1\%$)⁽¹⁾.

Como en todo proceso biológico, la digestión anaeróbica es realizada por diferentes tipos de microorganismos que secretan enzimas específicas que hacen posible las conversiones microbiales. Para la producción de biogás se encuentran principalmente 3 grupos de bacterias que son las responsables de transformar un sustrato orgánico complejo en, CH_4 , CO_2 y H_2O a través de una serie de reacciones secuenciales. La figura No. 1 esquematiza el proceso. Como puede observarse el afluente es una mezcla de complejas moléculas de carbohidratos, proteínas y lípidos.

El primer paso para la obtención del biogás es la hidrólisis o rompimiento de estas grandes cadenas poliméricas, en compuestos orgánicos más sencillos, unidades llamadas monómeros, cuyo tamaño es tan pequeño que pueden penetrar la membrana celular, estos sencillos compuestos orgánicos son ahora fácilmente reducidos a ácidos grasos volátiles, CO_2 e H_2 por un proceso intracelular de oxidación-reducción.

Estas 2 reacciones preliminares de la cadena, se realizan por la acción catalizadora de un grupo de bacterias, llamadas FERMENTATIVAS que tienen a su cargo la hidrólisis y acidogénesis de los compuestos orgánicos presentes en el sustrato original, razón por la cual también se las llama bacterias ACETOGENICAS, transforman los anteriores compuestos en acetato, precursor del metano. Igual que en la reacción anterior en esta etapa se producen también CO_2 e H_2 .

El paso final de esta secuencia de reacciones bioquímicas, está a cargo de un tercer grupo de bacterias, las METANOGENICAS cuyo nombre se relaciona con su función específica de transformar el acetato en metano. La figura No. 2, resume las funciones de cada grupo.

Existe además otra clase de bacterias, que aunque en menor cantidad, siempre están presentes en un digestor anaeróbico, son las llamadas bacterias acetogénicas consumidoras de hidrógeno, las cuales producen

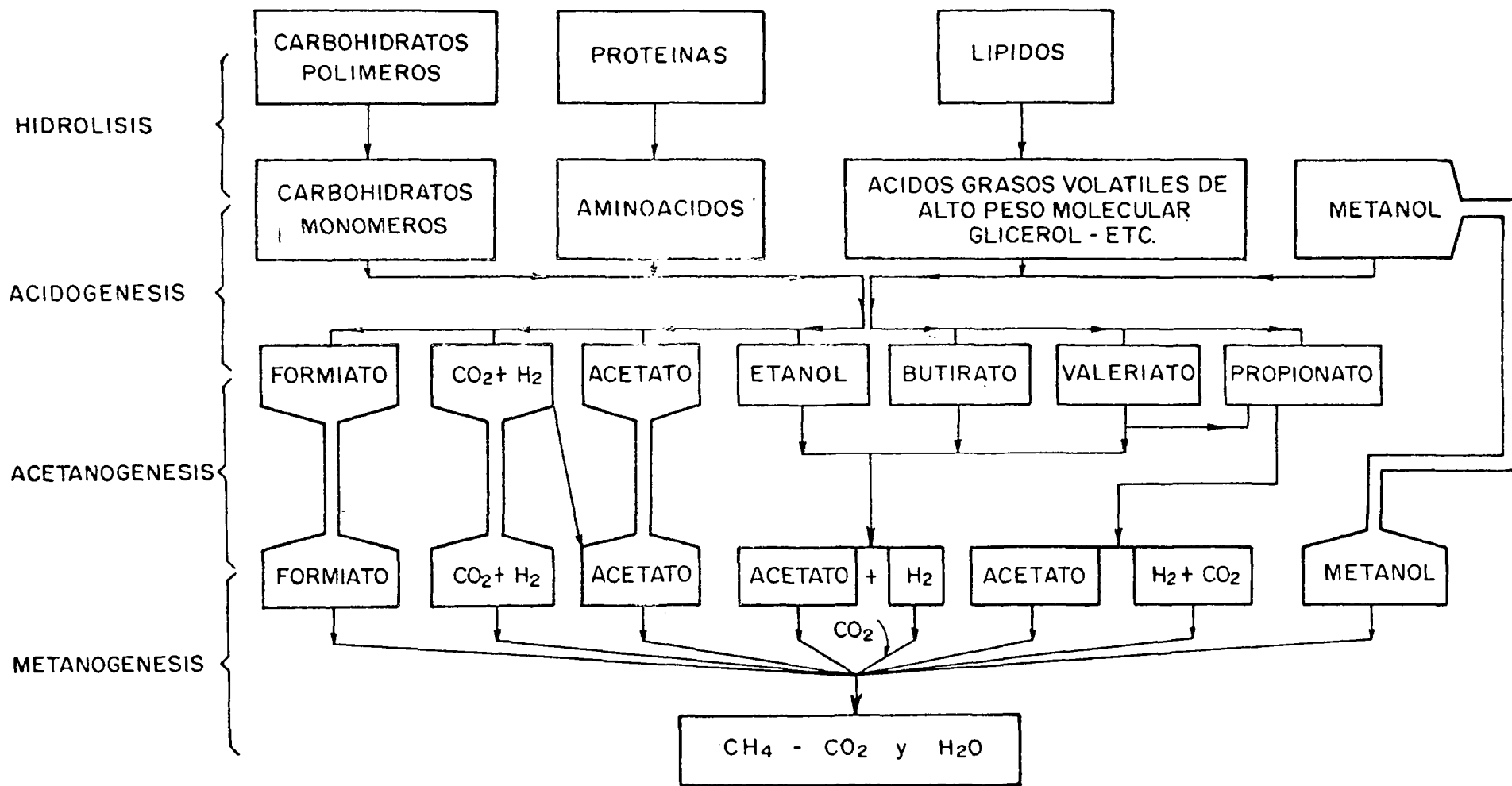


FIGURA No.1 - Diagrama de los principales procesos involucrados en la digestión Anaeróbica

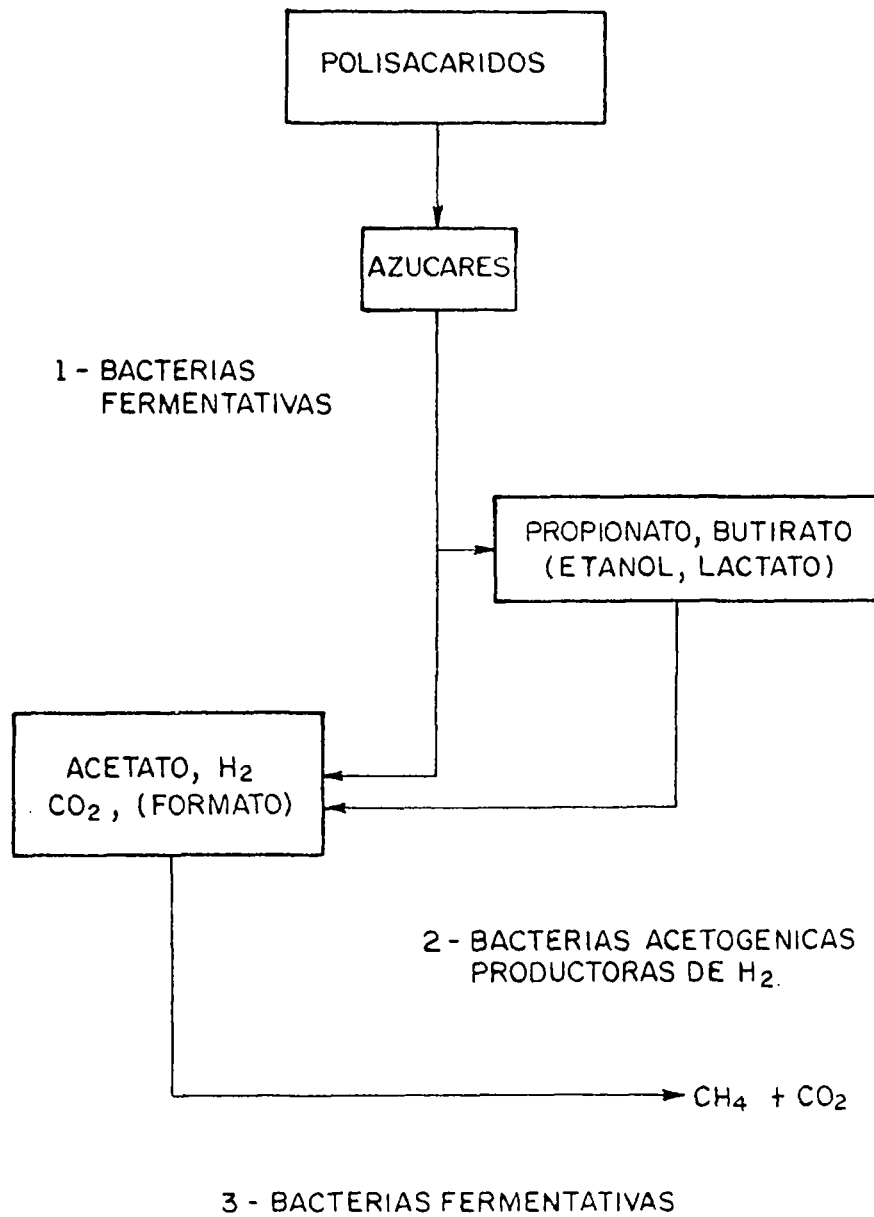


FIGURA No. 2 - Funciones de los 3 grupos de bacterias en la fermentación metánica

acetato a partir de CO_2 e H_2 y por lo tanto compiten con las bacterias metanogénicas por el H_2 .⁽²⁾⁽³⁾.

Las condiciones ambientales, pH, presión parcial de H_2 , determinan las especies prevalecientes, de allí la importancia de un conocimiento claro de los fundamentos bioquímicos de la digestión anaeróbica, los cuales permitirán el control óptimo, oportuno y adecuado del proceso.

4 FACTORES AMBIENTALES IMPORTANTES EN LA DIGESTION ANAEROBICA.

El rendimiento de la digestión anaeróbica es influido por muchos factores ambientales y parámetros del proceso. Es por lo tanto necesario tener un conocimiento claro acerca de estos factores y parámetros de tal manera que pueda evitarse cualquier falla en el proceso y se puedan tomar a tiempo medidas correctivas cuando se presente algún problema.

Los siguientes son los factores ambientales que más influyen en la digestión anaeróbica:

- pH y alcalinidad.
- Temperatura.
- Nutrientes.
- Metales alcalinos/Alcalinoterreos.
- Compuestos tóxicos:
 - . Inhibidores del proceso.
 - . Sulfuros.
 - . Amoniaco.
 - . Metales pesados.
 - . Compuestos orgánicos coloreados.
 - . Cianuros.
 - . Formaldehído.
 - . Sulfitos/Sulfatos.
 - . Sustancias ácidas.
 - . Fenoles.

4.1 pH y Alcalinidad.

La influencia del pH sobre la producción de metano, está relacionada con la concentración de ácidos grasos volátiles ya que el ácido acético y los demás A.G.V. provenientes del proceso de acidificación, son tóxicos en su forma no ionizada, esto significa que a medida que el pH baja, la fracción de ácido acético como tal, aumenta y por lo tanto cuando el valor del pH en el digestor desciende se presenta la forma más indeseable de los

ácidos grasos volátiles. La figura No. 3 ilustra esta situación.

El efecto de un descenso de pH (pH ácido) sobre el lodo, depende del tiempo de duración del choque, del mínimo valor de pH obtenido, y de la concentración de A.G.V. en el reactor. La recuperación de un reactor a choques de pH ácidos, es muy lenta.

Igualmente, estos bajos valores de pH pueden producir la desnaturalización de proteínas, las cuales pueden ser difíciles de degradar en esta forma. En este caso la bio-descomposición ocurre más lentamente en la proteína desnaturalizada que en la proteína normal, lo cual puede dar como resultado un aparente aumento en la producción de biomasa, ocasionada por el gran volumen de la proteína y la edad del lodo puede alcanzar valores peligrosamente bajos, como consecuencia el reactor falla por un excesivo arrastre de lodo en el efluente⁽⁴⁾.

En el caso de pH altos, la situación parece no ser tan crítica, una vez que el choque de pH alto se controla, la producción de metano se normaliza pronto. Experimentalmente se ha demostrado la rápida recuperación de un lodo en el cual se alcanzan valores de pH hasta de 10.6. Sin embargo Speece advierte que debe evitarse cualquier pH extremo por su efecto adverso sobre el lodo⁽⁵⁾.

El sistema reacciona ante estas caídas de pH, por medio de la alcalinidad que es su sistema amortiguador, el cual permite mantener el pH en un rango de valor adecuado. Como se esbozó suscitadamente en el numeral 3, la digestión anaeróbica tiene una etapa en la cual se producen una gran cantidad de ácidos grasos volátiles, de allí la necesidad que el reactor tenga una buena capacidad buffer, para resistir esta acumulación de A.G.V. sin un excesivo descenso en el pH.

La formación de A.G.V. a partir de compuestos orgánicos en un reactor anaeróbico, juega un papel muy importante. Las bacterias acidificantes tienen una mayor capacidad para tolerar pH bajos, hasta de 4.5 unidades que las bacterias metanogénicas no pueden soportar.

Esto significa entonces, que cuando en un reactor anaeróbico, el pH desciende y la producción de metano es fuertemente inhibida el proceso de acidificación continua, hecho que ocurre principalmente en digestores con baja capacidad amortiguadora. En un sistema así, una sobrecarga puede llevar a un choque de pH, que disminuye notablemente la actividad de las bacterias metanogénicas y puede inclusive hacer fallar el sistema. Este hecho es muy factible en aguas residuales con una alta concentración de carbohidratos cuya hidrólisis conlleva a la acidificación del medio (acumulación de A.G.V.)⁽⁶⁾.

Un reactor anaeróbico debe funcionar, dentro de un rango de pH

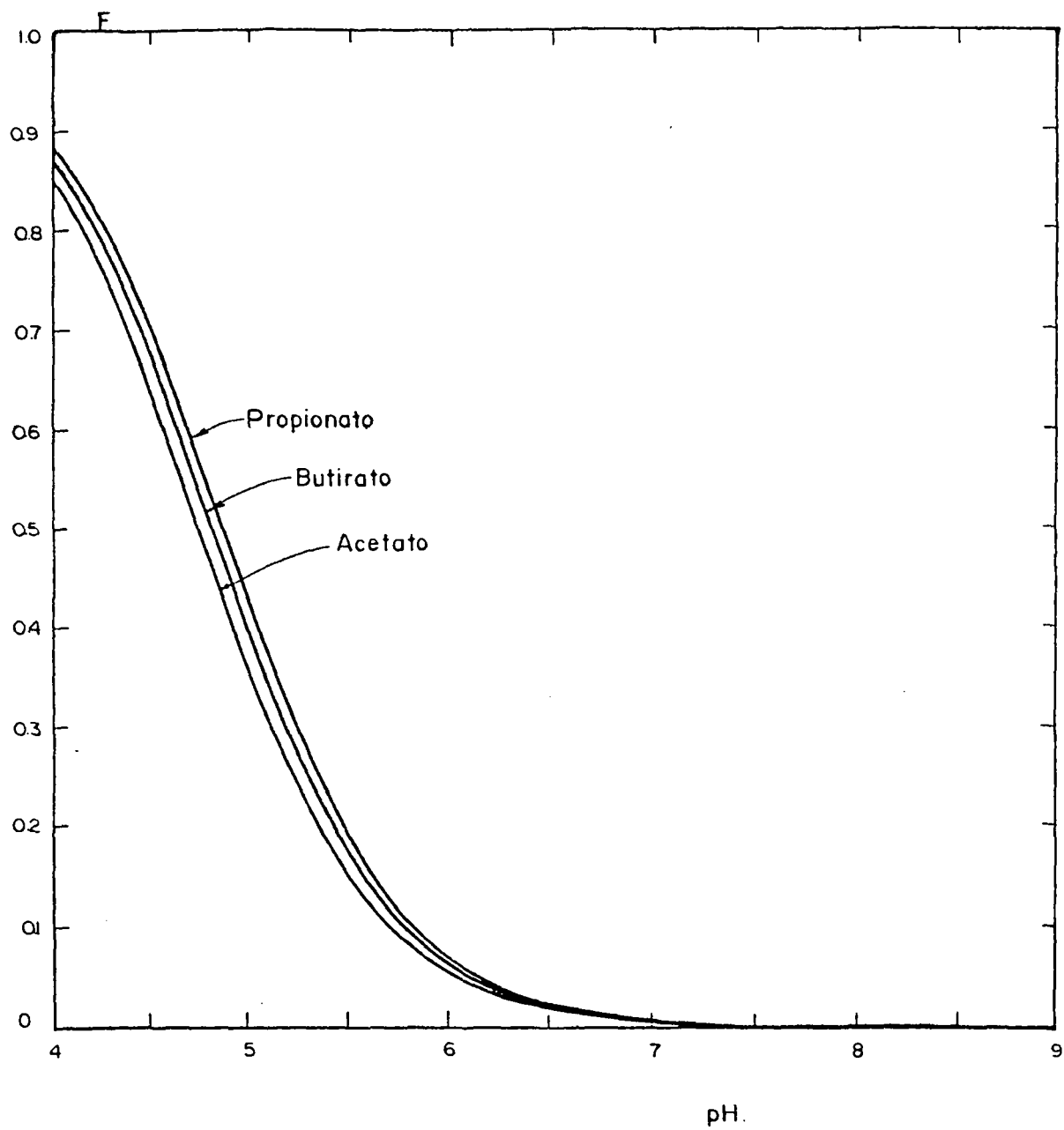
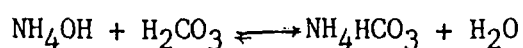


FIGURA No. 3 - Fraccion de Ac. grasos volatiles en función del pH.

relativamente estrecho, sin embargo esto no significa que el afluente, pueda eventualmente presentar bajos valores de pH, lo que realmente se necesita es que el digestor tenga buena capacidad para neutralizar los A.G.V. que entran en el afluente, lo cual requiere que la solución de alimentación se mezcle bien al entrar al reactor para prevenir la localización de zonas ácidas.

En un reactor anaeróbico donde hay bacterias metanogénicas, es necesario, mantener el pH dentro de ciertos límites (6.7-7.4) en el cual este tipo específico de microorganismos permanece activo. Las bacterias acidificantes poseen una mayor actividad que las bacterias formadoras de metano, lo cual en ocasiones produce problemas de acidificación en los reactores, que pueden evitarse manteniendo en el digestor una óptima capacidad buffer.

Un sistema amortiguador o buffer es aquel que proviene de la escasa disociación de ácidos o bases débiles, en soluciones acuosas. En un reactor anaeróbico, el sistema buffer más utilizado es el de bicarbonatos, sin embargo en el caso de lodos de aguas residuales domésticas como contienen un alta fracción de proteínas, la digestión microbial rompe las moléculas liberando amonio, el cual puede combinarse con el ácido carbónico soluble formando un sistema buffer de bicarbonato de amonio:



Por lo tanto en las aguas residuales domésticas se presenta un aumento en la alcalinidad a medida que el sustrato se digiere. La cantidad de alcalinidad formada está en relación directa con la concentración de proteínas en el agua de alimentación. No ocurre lo mismo cuando el agua residual tratada anaeróbicamente contiene altas concentraciones de carbohidratos, alcoholes, aldehídos y cetonas, en este caso los productos finales de la digestión son metano y CO_2 , pero el rompimiento de las moléculas no produce alcalinidad, por el contrario si la alcalinidad es de NH_4HCO_3 , la consume durante el proceso de catabolismo de carbohidratos, lo cual resulta con un descenso en la alcalinidad. Igualmente este tipo de alcalinidad es consumida por los microorganismos que pueden utilizar el nitrógeno para su síntesis celular⁽⁵⁾.

En un sistema cerrado que contiene 100% CO_2 a 1 atm. de presión, la concentración de CO_2 es 1320 mgCO_2 /l. Esta concentración depende solamente de la ley de Henry de las presiones parciales de los gases. De igual manera la concentración de CO_2 soluble en un digestor anaeróbico, depende principalmente del contenido de CO_2 , el cual tiene un rango de concentración entre 25-50%, con un promedio de 35%.

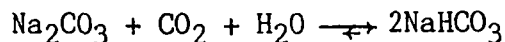
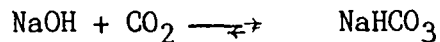
Si se tiene en cuenta que el valor del pH del reactor es función de la concentración de bicarbonatos (HCO_3^-), entonces en un momento dado la composición del gas en el digestor es relativamente fija. La expresión para el equilibrio de bicarbonato es la siguiente:

$$\text{pH} = \text{pK}_1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

4.1.1 control del pH y la alcalinidad.

El control del pH puede realizarse por medio de la adición de compuestos químicos alcalinos, el más recomendado para un digestor anaeróbico es el bicarbonato de sodio, ya que es el único que puede mantener un suave desplazamiento en el equilibrio químico y por lo tanto no perturba el balance físico-químico, del medio que rodea a la susceptible comunidad biológica, además no presenta un grave problema en caso de sobredosificación.

Los reactivos químicos como la soda cáustica (NaOH), soda ash (Na_2CO_3) y cal (Ca(OH)_2), tienen el problema de reaccionar con el CO_2 soluble, de acuerdo a las siguientes reacciones:



En consecuencia el CO_2 es eliminado de la solución. Como el equilibrio químico debe mantenerse, parte del CO_2 en fase gaseosa (CO_2 del biogas) deberá pasar a la fase acuosa, lo cual puede resultar en una presión negativa en el sistema que ocasiona la entrada de aire en el reactor. Por otra parte la cal contiene cationes de calcio, que a valores de pH mayores que 6.3 precipitan, por reacción de los iones de calcio y bicarbonato que forman CaCO_3 insoluble, lo cual puede crear problemas de depósitos e incrustaciones en las tuberías del sistema.

Si el biogas de un reactor anaeróbico se analiza rutinariamente, se puede determinar la concentración óptima de bicarbonato, utilizando una gráfica de pH en el digestor como una función de la alcalinidad.

4.2 TEMPERATURA.

Las reacciones que ocurren en los procesos biológicos son reacciones químicas que se ciñen a las leyes que rigen cualquier reacción química. La temperatura es uno de los parámetros que más influye en la velocidad de una reacción y obedecen la ley de Arrhenius: (Gráfica No. 4).

$$\log v = \frac{-\Delta H^*}{2.303 RT} + C$$

donde: v = velocidad de la reacción
 ΔH^* = energía de activación de la reacción
 R = constante de los gases
 T = temperatura (K).

Para el caso específico de actividad metanogénica se han realizado muchas investigaciones para determinar tanto la temperatura óptima para la producción de biomasa como el efecto de diferentes temperaturas sobre la tasa de crecimiento y la actividad de las bacterias formadoras de metano.

Uno de los estudios más interesantes sobre este tópico, lo hizo Van Den Berg en 1977⁽⁷⁾. En este estudio en el cual se utilizó ácido acético como sustrato se encontró que la temperatura óptima para el crecimiento de un cultivo enriquecido de bacterias metanogénicas es 35 °C con un rango entre 30-40 °C. La temperatura óptima se determinó sobre la base de tasa de producción de biomasa, durante la fase exponencial, fase log de crecimiento; concentración de biomasa presente durante la fase log, actividad de la biomasa y biomasa producida por milimol de ácido acético convertido. Se encontró también, que ocurre una gran reducción en los parámetros estudiados, cuando la temperatura está fuera del rango óptimo hallado: 30-42 °C. (Gráfica No. 5).

El súbito descenso en la tasa de crecimiento a altas temperaturas es ocasionado por desnaturalización de las proteínas y posiblemente de las membranas.

La máxima temperatura para el crecimiento bacteriano es aquellas a la cual estas reacciones destructivas se hacen irresistibles. Esta temperatura generalmente es solo unos grados mayor que la temperatura a la cual se presenta el máximo crecimiento. En esta investigación la temperatura máxima para el crecimiento bacteriano fue 40-42 °C.

De igual manera las bajas temperaturas afectan adversamente el proceso de producción metanogénica. Teniendo en cuenta el efecto de la temperatura

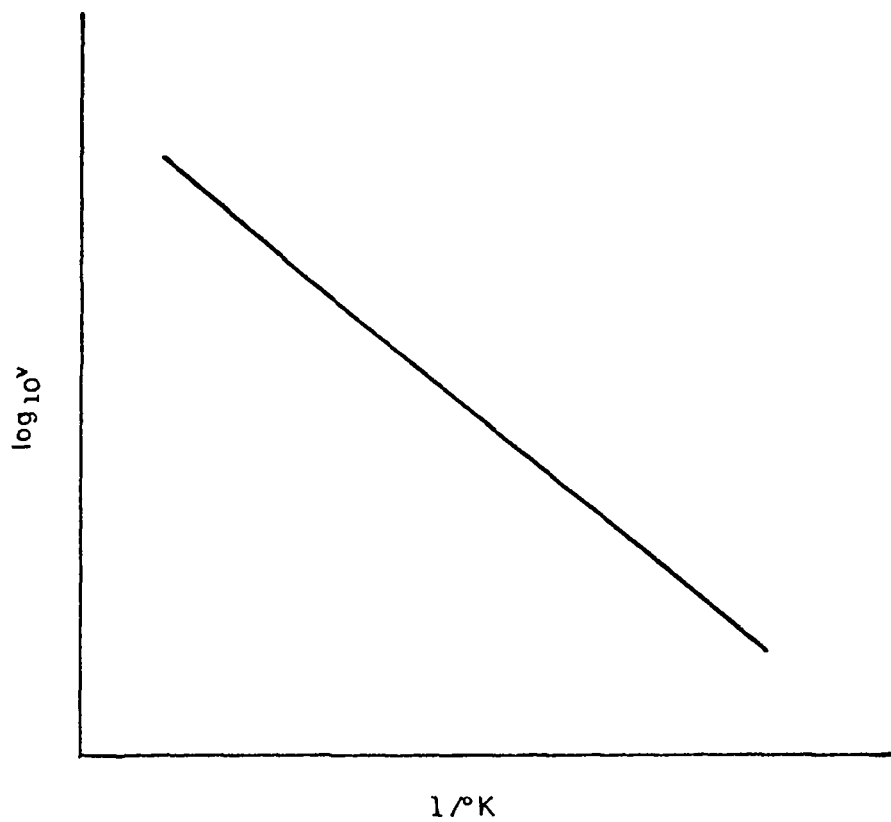


FIGURA No. 4 - Relación entre la velocidad de una reacción química y la temperatura

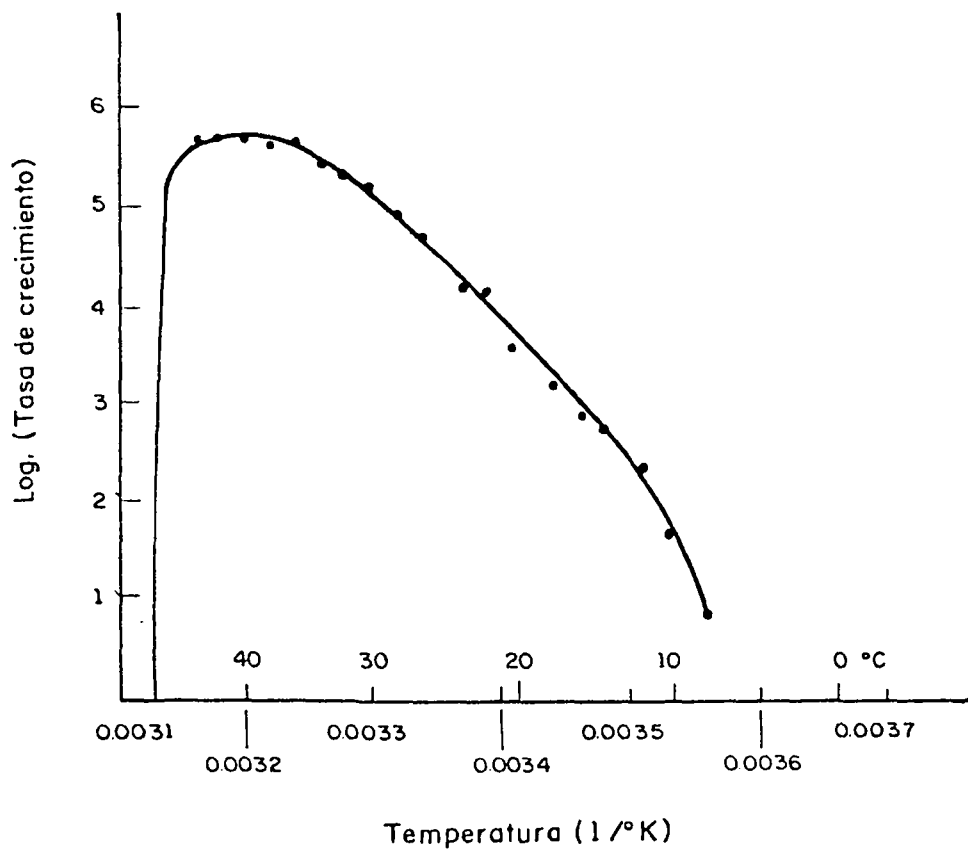


FIGURA No. 5 - Relación entre la tasa de crecimiento y la temperatura para la E. Coli

sobre la tasa de una reacción química, se puede predecir que las bacterias disminuyen su crecimiento a medida que la temperatura se reduce. Generalmente las bacterias cesan de crecer a una temperatura por encima de la congelación del agua. Cada microorganismo tiene una temperatura mínima de crecimiento, en esta investigación la temperatura mínima es menor que 15 °C.

La figura No. 6, muestra el efecto de la temperatura sobre la tasa de producción de biomasa durante la fase log y sobre la concentración de la biomasa al final de la misma fase.

Igualmente las figuras No. 7 y 8 muestran respectivamente el efecto de la temperatura sobre la actividad de las bacterias y la producción de biomasa en un cultivo enriquecido.

Los resultados de este estudio, sin duda tienen aplicación al tratamiento anaeróbico en el rango mesofílico. Actualmente se está estudiando la posibilidad de realizar procesos de tratamiento anaeróbico bajo condiciones termofílicas, los progresos hasta ahora logrados hacen pensar que el tratamiento anaeróbico a temperaturas superiores a 45 °C son una buena alternativa, se ha encontrado una altísima tasa de conversión y crecimiento, además de una alta capacidad para remover microorganismos patógenos, que el tratamiento en el rango mesofílico tiene pobremente.

La Tabla No. 1, muestra los resultados obtenidos en una investigación de Lettinga y colaboradores⁽⁸⁾, están consignadas allí las tasas de crecimiento halladas y las constantes promedio de saturación para algunos microorganismos termofílicos acetógenicos y metanogénicos.

El efecto de la temperatura y el tiempo de retención sobre la producción de metano a partir de aguas residuales de ganado vacuno fué estudiado por Varel y colaboradores⁽⁹⁾. Se ensayaron temperaturas en un rango entre 30 y 65 °C con incrementos de 5 °C cada vez.

Los tiempos de retención variaron entre 9-2.5 días. La Tabla No. 2 muestra los resultados obtenidos.

Los reactores fueron alimentados una vez al día con sustrato al 6% de sólidos volátiles, los cuales a los tiempos de retención y temperatura estudiados presentaron un % de remoción entre 46-54%. La concentración de ácidos grasos volátiles en los reactores operados entre 30-55 °C estuvieron generalmente por debajo de 2000 mg/L, exceptuando el tiempo de retención de 3 días, los reactores operados a 60 y 65 °C presentaron concentraciones mayores.

En conclusión las bacterias anaeróbicas involucradas en los procesos de digestión de materia orgánica en condiciones anóxicas presentan rangos específicos de temperatura a los cuales su productividad es óptima, igualmente poseen una temperatura mínima a la cual su actividad es muy baja,

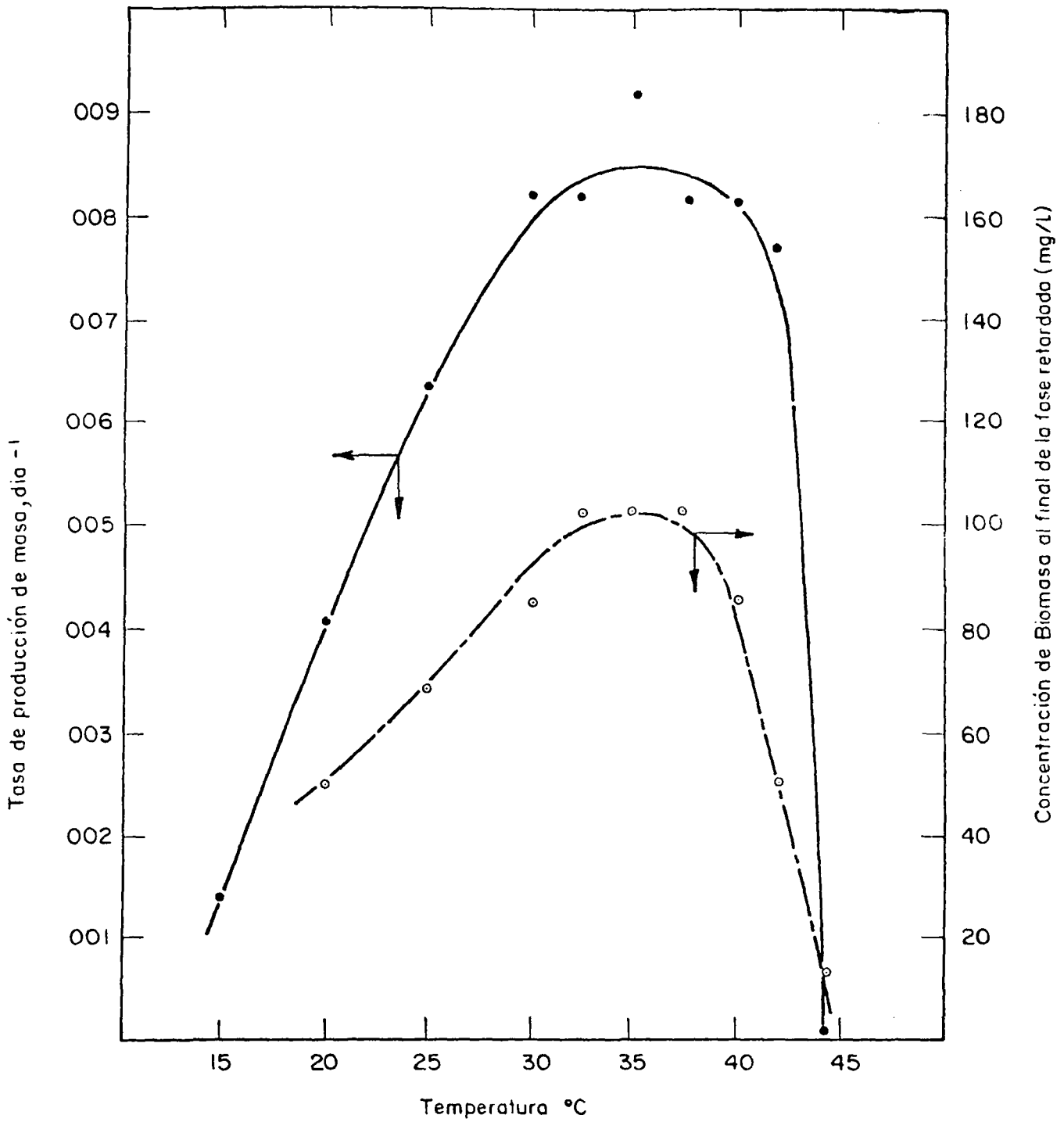


FIGURA No.6 - Efecto de la temperatura sobre la producción de biomasa durante la fase retardada y sobre el contenido de biomasa al final de esta fase.

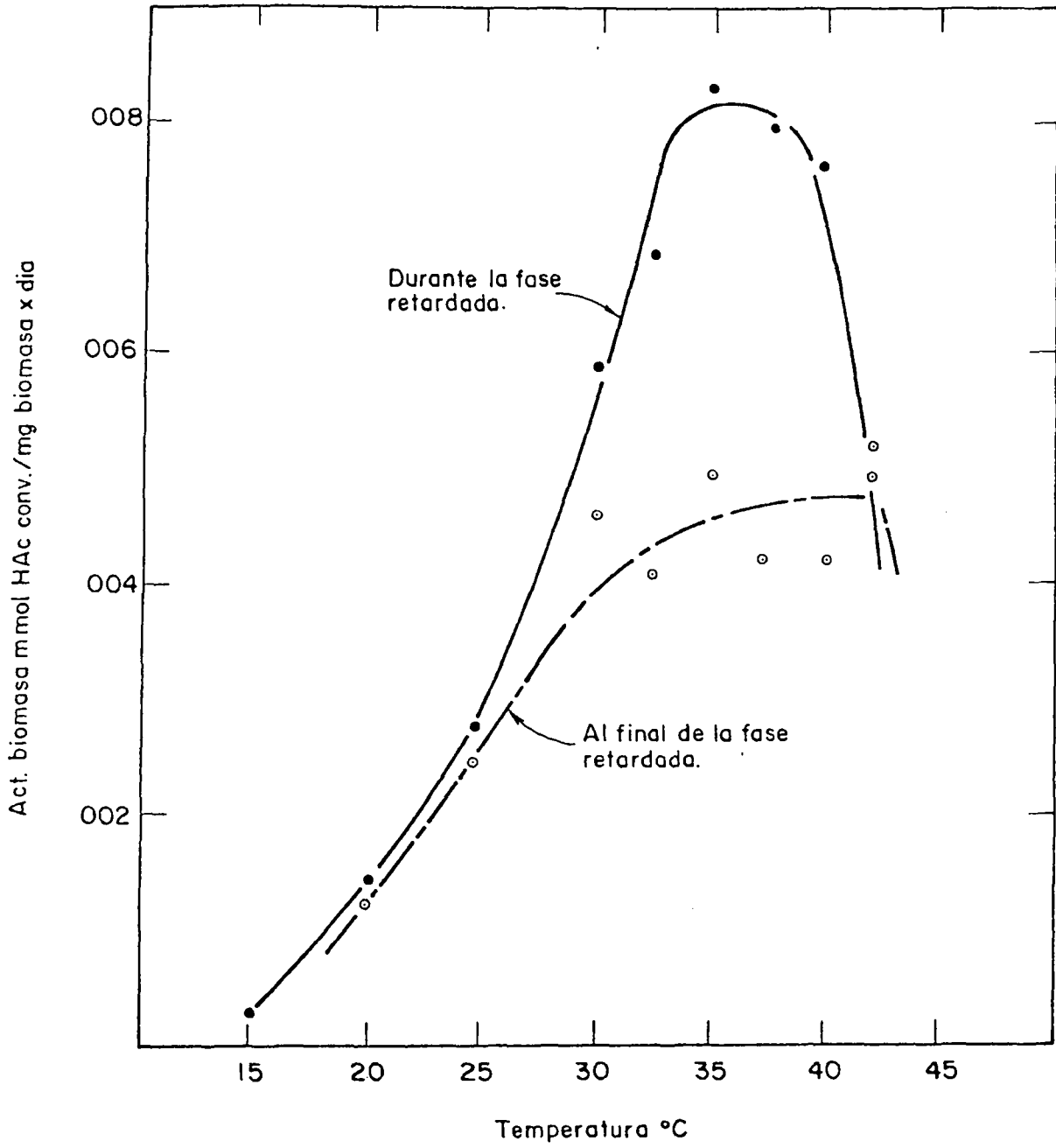


FIGURA No. 7 - Efecto de la temperatura sobre la actividad de la biomasa durante el crecimiento de un cultivo enriquecido

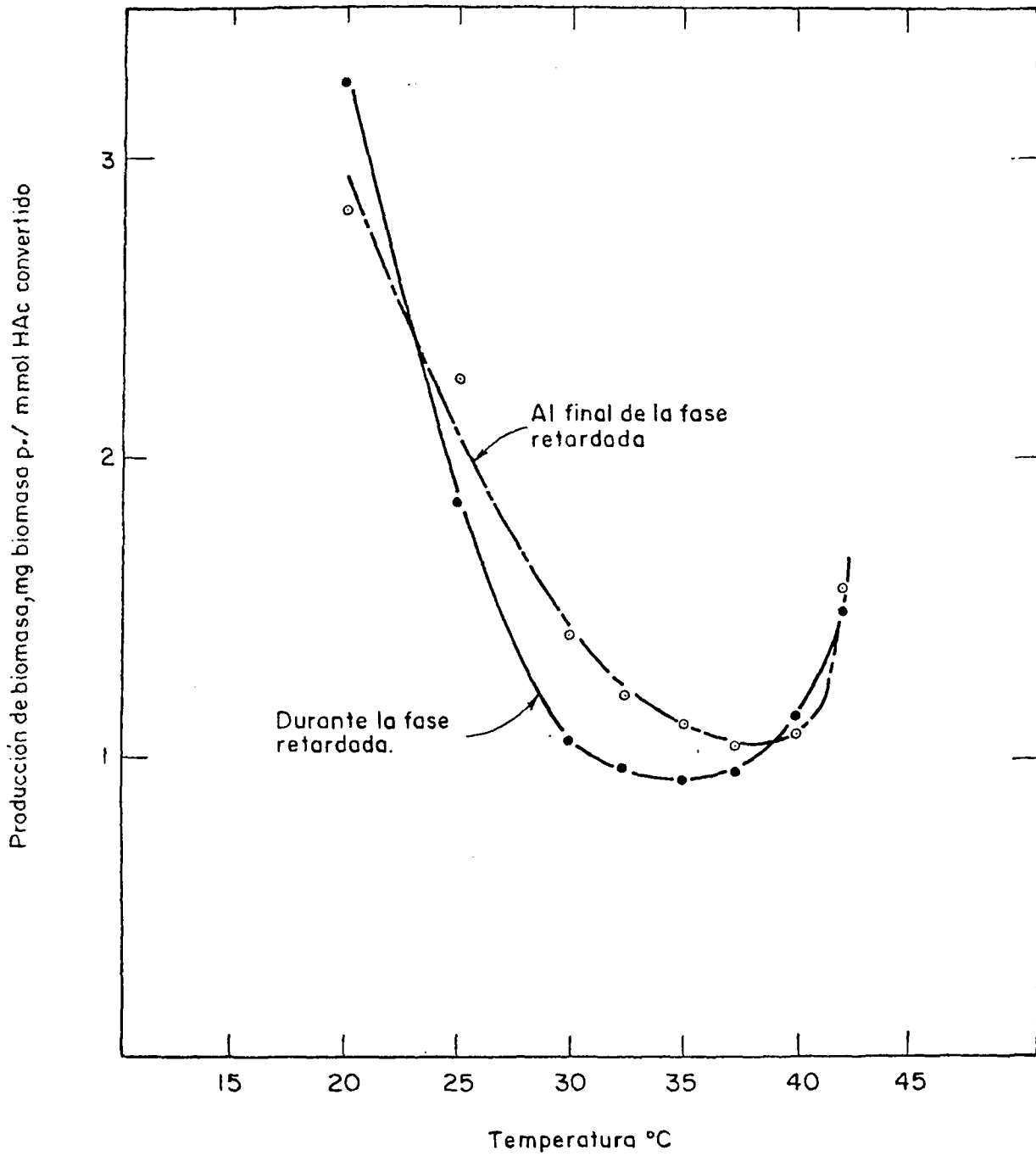


FIGURA No. 8 - Efecto de la temperatura sobre la producción de biomasa, durante el crecimiento de un cultivo enriquecido

TABLA No 1 TASA DE CRECIMIENTO Y CONSTANTES MEDIA DE SATURACION PARA ALGUNOS MICROORGANISMOS TERMOFILICOS ACETOGENICOS Y METANOGENICOS*

SUSTRATO	TEMPERATURA			
	55°C		35°C	
	Tasa de crecimiento específico. (por hora)	Constante media de saturación. (mg/L.)	Tasa de crecimiento específico. (por hora)	Constante media de saturación. (mg/L.)
H ₂ /CO ₂	.532	-	-	-
Acetato	.046	124	.019	300
			.0075	42
Propionato	.026	2.8	.008**	7.0 [†]
Butirato	.119	14***	.013**	7.3

** Se tomó el valor más alto conocido para estas bacterias.

† Valor determinado a 33 °C.

*** Valor dado por el límite de detección.

* Tomado de: "High-Rate Anaerobic Waste-Water Treatment Using the UASB Reactor Under A Wide Range of Temperature Conditions". Lettinga G. et al.

TABLA No. 2 TASA DE PRODUCCION DE METANO EN FUNCION DE LA TEMPERATURA Y DEL TIEMPO DE RETENCION (AGUA RESIDUAL DE GANADO VACUNO)⁽⁹⁾.

Temperatura (°C)	Tasa de producción de CH ₄ (/L x día)	Producción de CH ₄ (L/g.S.S.V.)	Tiempo de retención (días)
30	1.27	.19	9
35	1.60	.16	6
40	2.28	.23	6
45	2.42	.24	6
50	2.83	.14	3
55	2.75	.14	3
60	3.18	.14	2.5
65	1.69	.17	6

este hecho hace posible la conservación del lodo biológico durante largo tiempo almacenado a bajas temperaturas sin pérdida apreciable de su capacidad metanogénica. Por otra parte las bacterias anaeróbicas resisten generalmente bien cambios de temperatura, sin embargo es necesario tener en cuenta no exceder el límite superior del rango que es 42 °C para el sistema mesofílico y 65 °C para el termofílico. Un reactor anaeróbico operando en el rango mesofílico no soporta más de una hora una temperatura por encima de su límite máximo.

4.3 NUTRIENTES.

Los procesos biológicos utilizados en la depuración de aguas residuales como el sistema de tratamiento anaeróbico, UASB, tienen su fundamento en la densidad de la población microbiana o biomasa, cuyo crecimiento depende de la existencia en el medio, de ciertos elementos llamados nutrientes, indispensables para la síntesis celular, por lo tanto cualquier proceso de tratamiento biológico, necesita nutrientes y estos deben ser suministrados de acuerdo al grado de actividad microbiana deseado.

Si bien es cierto, en el proceso de tratamiento anaeróbico, la producción de metano se realiza en ausencia de algunos nutrientes, la tasa de actividad disminuye notablemente y se produce una marcada disminución en el % de eficiencia del proceso. Por otro lado es difícil determinar, cual nutriente es más importante puesto que todos son necesarios y deben ser suministrados. La Figura No. 9, muestra el efecto de estimulación que ejercen los nutrientes en la tasa de actividad metanogénica. La limitación de nutrientes por un largo período puede hacer fallar el sistema e incluso puede resultar en la cesación de la actividad microbiana. La presencia de nutrientes requeridos en concentración adecuada aumenta cientos de veces la actividad específica de utilización de sustrato.

La mayoría de bacterias facultativas, cuyo sustrato es una mezcla compleja, utilizan los carbohidratos presentes como fuente de energía para su crecimiento, mientras otras bacterias hacen uso de los productos intermedios o finales de la hidrólisis de los mismos tales como lactato o el glicerol. Generalmente el amoníaco es la principal fuente de nitrógeno y es esencial para la mayoría de especies bacteriales, los aminoácidos por el contrario solo son utilizados por unas pocas bacterias⁽¹⁰⁾.

Para una buena estimulación de la actividad bacteriana, en el proceso de tratamiento anaeróbico, los nutrientes más importantes en orden decreciente de importancia son: nitrógeno, azufre, fósforo, hierro, cobalto, níquel, molibdeno, selenio, riboflavina y vitamina B₁₂. Los tres primeros son

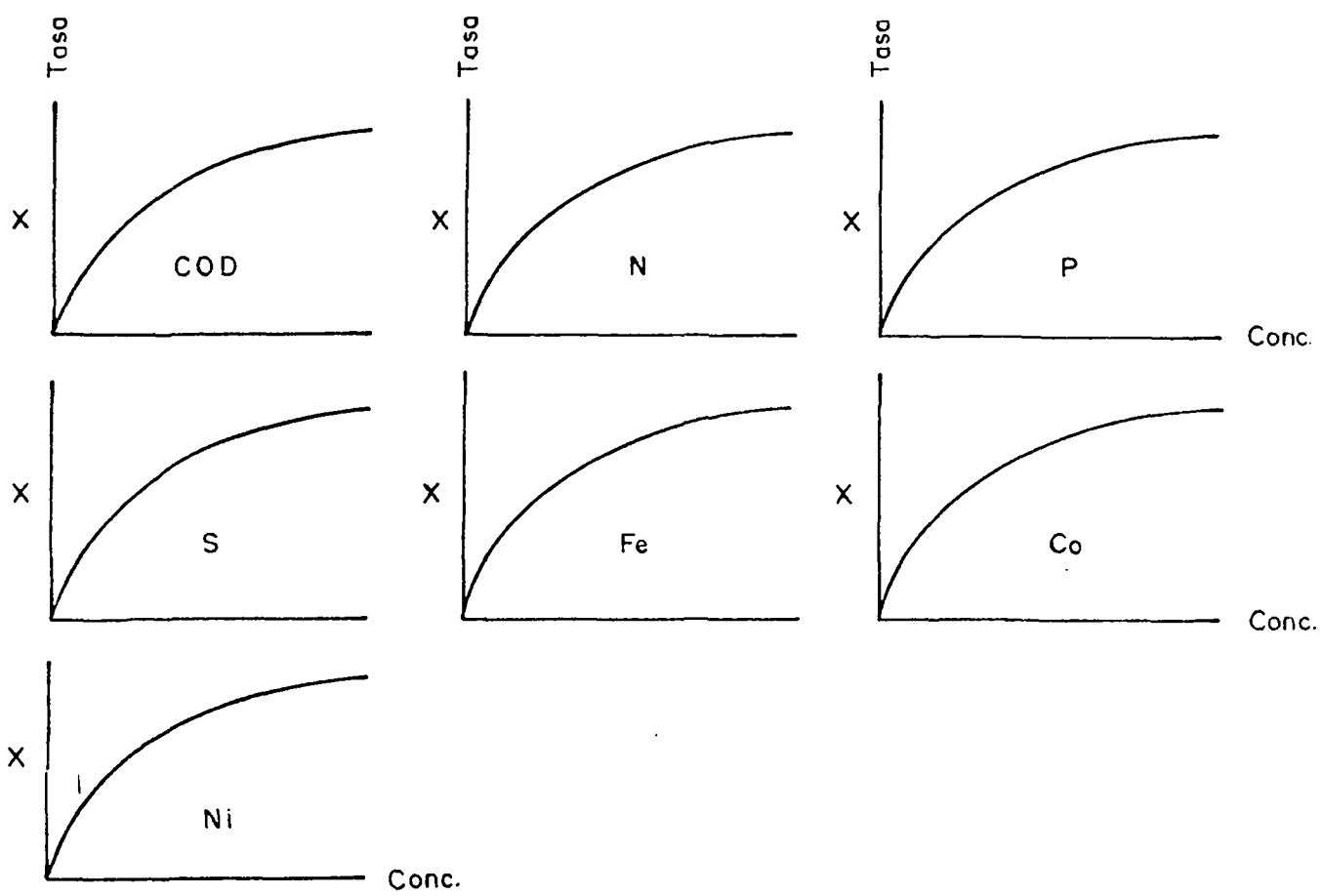


FIGURA No.9 - Función multiplicativa de los nutrientes sobre la tasa de Metanogénesis

llamados macronutrientes y se los llama "esenciales" porque necesariamente deben estar presentes en cualquier sustrato disponible para digestión anaeróbica. Los 2 últimos, riboflavina y vitamina B₁₂, aunque activan en alto grado la tasa de producción de metano, no se usan mucho en plantas por el elevado costo que implica su utilización.

Por regla general las aguas residuales domésticas, contienen la mayoría de nutrientes, sin embargo es necesario determinar por medio de una caracterización preliminar la cantidad y clase de elementos nutricionales que posee y adicionar aquellos que presenten deficiencia. Esta adición por regla general se hace a partir de sales como cloruro de amonio, urea, fosfato ácido ó diácido de sodio o de potasio o cualquier otra sal fácilmente soluble.

La mayor fuente de energía en sistemas microbiales es el nitrógeno. Se han deducido varias fórmulas empíricas para células microbiales, una de las cuales es C₅H₉O₃N propuesta por Speece y McCarty la cual tiene una relación N/célula de 11% (peso/peso)⁽¹⁰⁾ y una demanda química de oxígeno equivalente de 1,22, lo cual significa que para producir 1 gramo de material celular se necesitan 1,22 g. DQO.

De acuerdo con investigaciones realizadas, los S.S.V. de un lodo procedente de un digestor anaeróbico contienen aproximadamente 10.5% de nitrógeno y 1.5% de fósforo.

Si se conoce el coeficiente de producción, γ , kg SSV/kg DQO removida, es fácil calcular la cantidad de nutrientes que se necesitan en la alimentación sin embargo es posible determinar estas concentraciones a partir de relaciones teóricas DQO:N:P:S. De acuerdo con las experiencias de Lettinga la mínima relación es 350:5:1:1, sin embargo es necesario verificar para un tipo de agua residual dada si esta relación es o no suficiente.⁽¹⁰⁾

Para la síntesis microbial a partir de la digestión de carbohidratos, se necesita una concentración 6 veces mayor de nitrógeno que para la digestión de proteínas y ácidos grasos.

En relación con los requerimientos de fósforo, se ha reportado que la asimilación microbial de este elemento en digestión anaeróbica es aproximadamente 1/7 de la de nitrógeno. Por lo tanto una fórmula empírica que involucre el fósforo puede ser la siguiente: C₅H₉O₃N P_{0.6}.

Otro elemento esencial para el óptimo desarrollo microbial en digestión anaeróbica es el azufre. La Figura No.10, muestra las transformaciones que tiene el azufre, al entrar a un reactor anóxico, como puede observarse parte del azufre orgánico e inorgánico es utilizado por las bacterias para síntesis celular, parte se escapa a la fase gaseosa, parte se pierde en el efluente y parte queda disuelta en el agua.

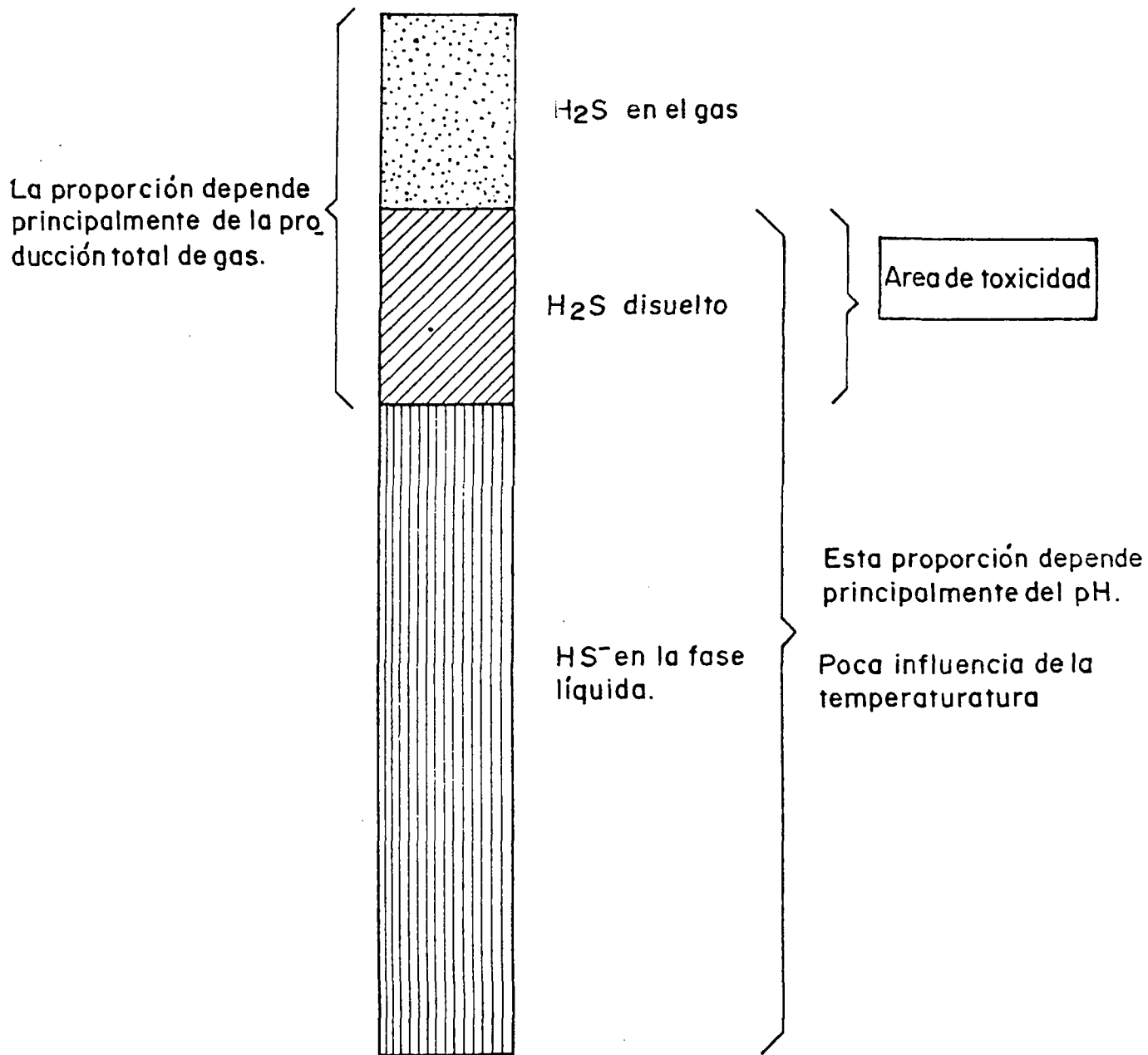


FIGURA No. 10- Distribución de las diferentes fracciones sulfídicas en el gas y la fase líquida de un reactor anaerobico.

La cantidad y clase de azufre presente depende del pH del agua. En digestión anaeróbica la forma de azufre no disociado H_2S presente en solución acuosa, juega un doble papel, a bajas concentraciones estimula la actividad metanogénica y a elevadas concentraciones inhibe⁽¹²⁾. Esto hace necesario tener siempre presente que el azufre solo actúa como nutriente hasta determinadas concentraciones. La Figura No. 11, muestra la distribución de las diferentes fracciones sulfhídricas en el gas y en la fase líquida, la región de toxicidad corresponde a la fracción de H_2S en la fase acuosa. En la Figura No. 12 están la clase y cantidad de las formas azufradas en función del pH. La forma tóxica para las bacterias metanogénicas se presenta a valores de pH menores que 9.

Para la digestión anaeróbica se ha reportado como nivel límite de concentración de sulfuro disuelto 200-300 mg H_2S/l , igualmente se ha establecido que la concentración de H_2S en el gas de salida no debe sobrepasar el 6%⁽¹³⁾. La Figura No. 13 indica el nivel de toxicidad en función del volumen de gas y el volumen de agua residual alimentada y la No. 14 muestra el % de inhibición en la formación de metano en función de la concentración de H_2S presente como tal en el agua.

Resultados de investigaciones sobre comportamiento de microorganismos metanogénicos han dado lo siguiente: El crecimiento de metano-bacteria barkeri, utilizando metanol como sustrato, fué óptimo cuando se adicionó sulfuro de sodio a concentraciones entre 2.5-4.0 mM. Iguales resultados se obtuvieron al adicionar FeS , ZnS o α -metionina.

La actividad metanogénica y el crecimiento de las bacterias termo-autotróficas disminuye notablemente a concentraciones de sulfuro menores que 0.1 mM, pero la adición de estos compuestos de nuevo aumenta la producción de metano y la formación de biomasa. En esta investigación se reporta que los sulfatos no pueden remplazar a los sulfuros como fuente de azufre⁽¹⁴⁾.

A pH = 7.0, la tasa de producción de CH_4 y el crecimiento de las metano-bacterias arboriphilus, requiere concentraciones de sulfuro entre 10^6 y 10^3 M (15).

La adición de nutrientes a un agua residual industrial que va a ser sometida a digestión anaeróbica es indispensable ya que este tipo de aguas por regla general carece de estos elementos nutricionales inorgánicos.

Además de los nutrientes ya nombrados Nitrógeno, fósforo y azufre se necesita suministrar trazas de algunos metales, los cuales se ha comprobado estimulan la tasa de digestión anaeróbica, estos elementos que las bacterias metanogénicas necesitan para su crecimiento, en cantidades trazas, estos microelementos son: Fe^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Mo^{++} y son llamados micronutrientes.

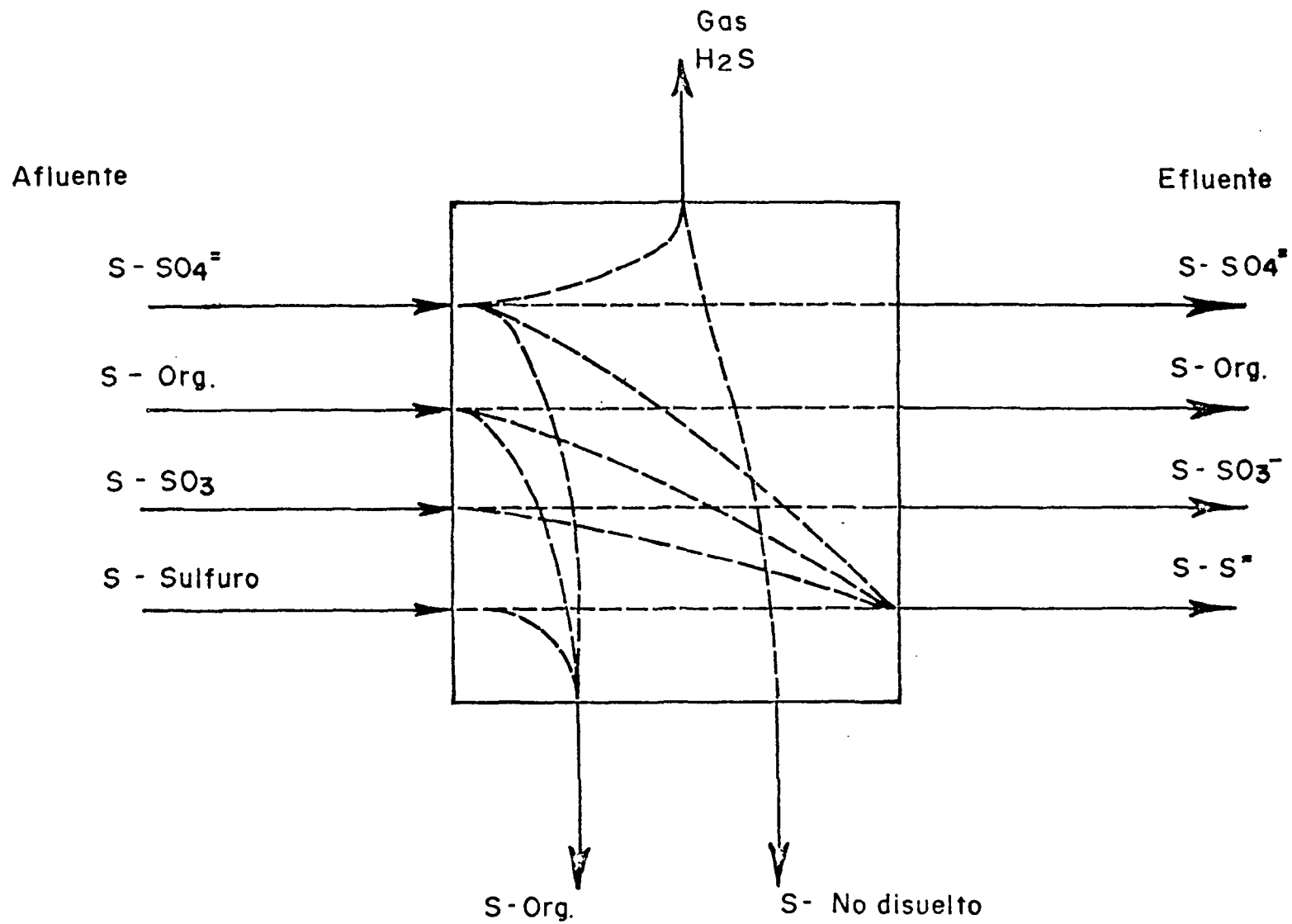


FIGURA No. 11 - Diferentes formas de azufre en un reactor anaerobico.

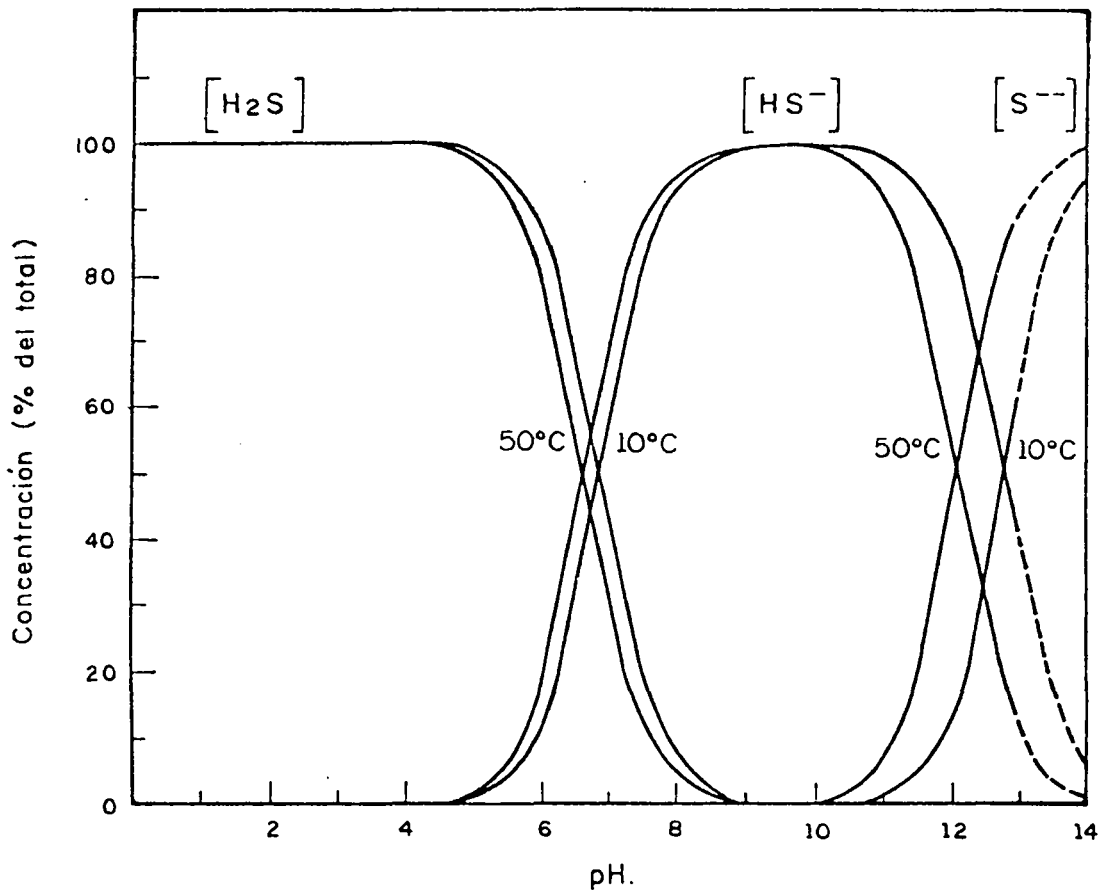


FIGURA No. 12 - Concentración de H_2S (%) en función del pH.

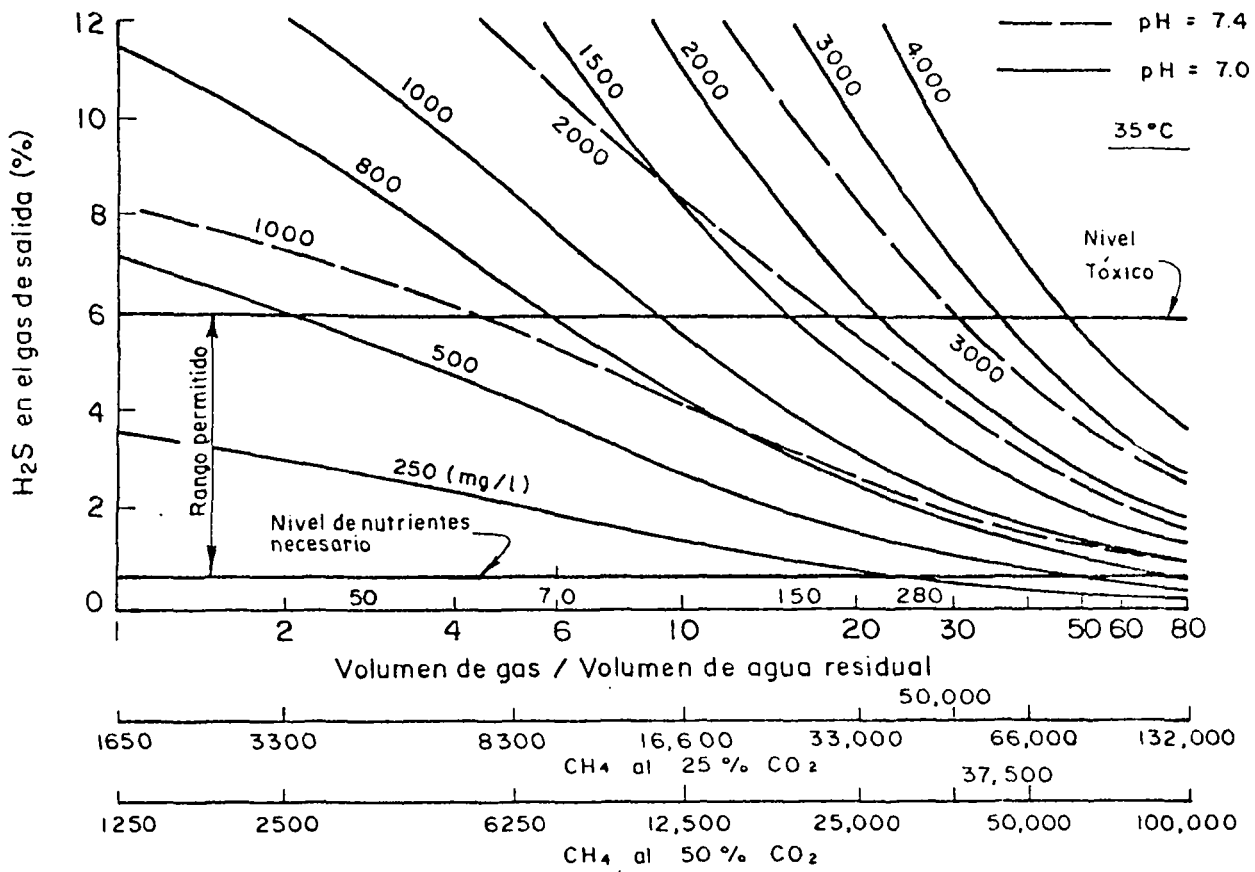


FIGURA N.º 13 - H_2S en el gas de salida en función de la relación Vol. gas / Vol agua residual (los números indican la concentración de S en el agua residual).

% Inhibición

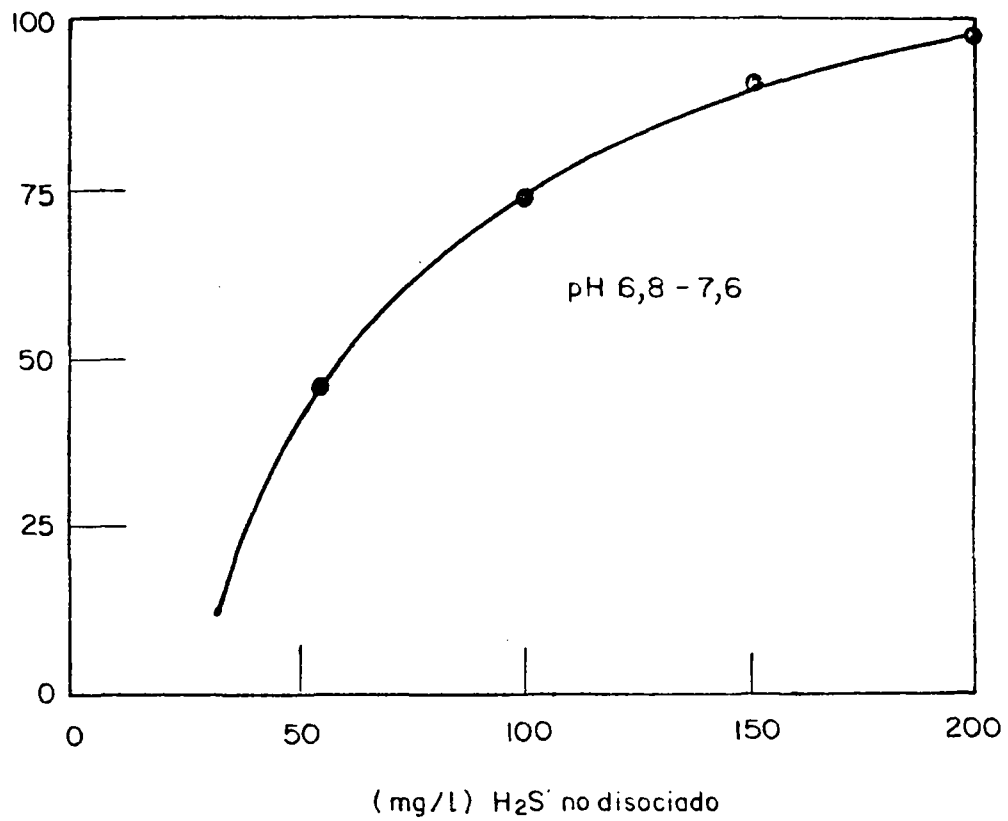


FIGURA No. 14 - Inhibición de la formación de metano por H₂S en función de la concentración de H₂S no disociado.

Parece ser que el Ni^{++} , Fe^{++} y el Co^{++} , deben ser adicionales a un digestor anaeróbico para obtener altas concentraciones de biomasa. La adición de extracto de levadura solamente produce una concentración de S.S.V. mucho menor, aproximadamente la mitad que cuando se adicionan únicamente Ni^{++} , Fe^{++} y Co^{++} . Si se añade extracto de levadura y Ni^{++} conjuntamente la concentración de SSV aumenta significativamente⁽¹⁶⁾.

Las bacterias metanogénicas son un grupo muy especial de microorganismos, por regla general las bacterias no requieren de Ni^{++} como elemento activador de su metabolismo, sin embargo muchas investigaciones sobre digestión anaeróbica de aguas residuales, muestran que el níquel es un "elemento esencial" para este grupo de bacterias.

La necesidad de níquel para el óptimo crecimiento de las bacterias metanogénicas, esta asociada con la presencia del cofactor F_{420} el cual requiere níquel. La coenzima F_{420} se encuentra en bacterias metanogénicas y también en otros microorganismos no anaeróbicos.⁽¹⁷⁾

Los resultados de las investigaciones, indican que el níquel es el microelemento más importante para la activación metanogénica y ningún otro elemento como Fe^{++} , Co^{++} o Mo^{++} pueden reemplazarlo, sin embargo la adición conjunta de Ni^{++} y Co^{++} aumenta hasta en un 42% la producción de metano⁽¹⁸⁾.

El hierro es otro microelemento importante en reactores anaeróbicos, la adición de hierro, en forma de FeCl_2 a concentraciones pequeñas 5-10 mM/L, aumentó considerablemente la tasa de conversión de ácido acético. La Figura No.15 muestra los resultados de una investigación realizada por Hoban y Van den Berg, la gráfica representa el efecto de la adición de hierro sobre la actividad metanogénica.

Estos resultados indican que las bacterias que transforman el ácido acético a metano en fermentación metanogénica, tienen altos requerimientos de hierro posiblemente mayor que las bacterias metanogénicas que oxidan el hidrógeno⁽¹⁹⁾.

• Parece ser que en muchos fermentadores anaeróbicos, la actividad metanogénica esté limitada debido a bajas concentraciones de hierro soluble en el líquido del reactor lo cual disminuye mucho la actividad microbial. La conversión de ácido acético a CH_4 es algunas veces la etapa limitante de la metanogénesis y la adición de Fe^{++} , en concentraciones adecuadas permitirá un buen control del proceso de digestión anaeróbica.

La disponibilidad de hierro ferroso, es uno de los problemas más comunes, el Fe^{++} precipita fácilmente en un medio que contiene sulfuros. El sulfuro es un compuesto que está casi siempre presente en digestores anaeróbicos, como resultado de la transformación de los sulfatos por bacterias sulfato-reductoras. Una forma de adicionar Fe^{++} , puede ser

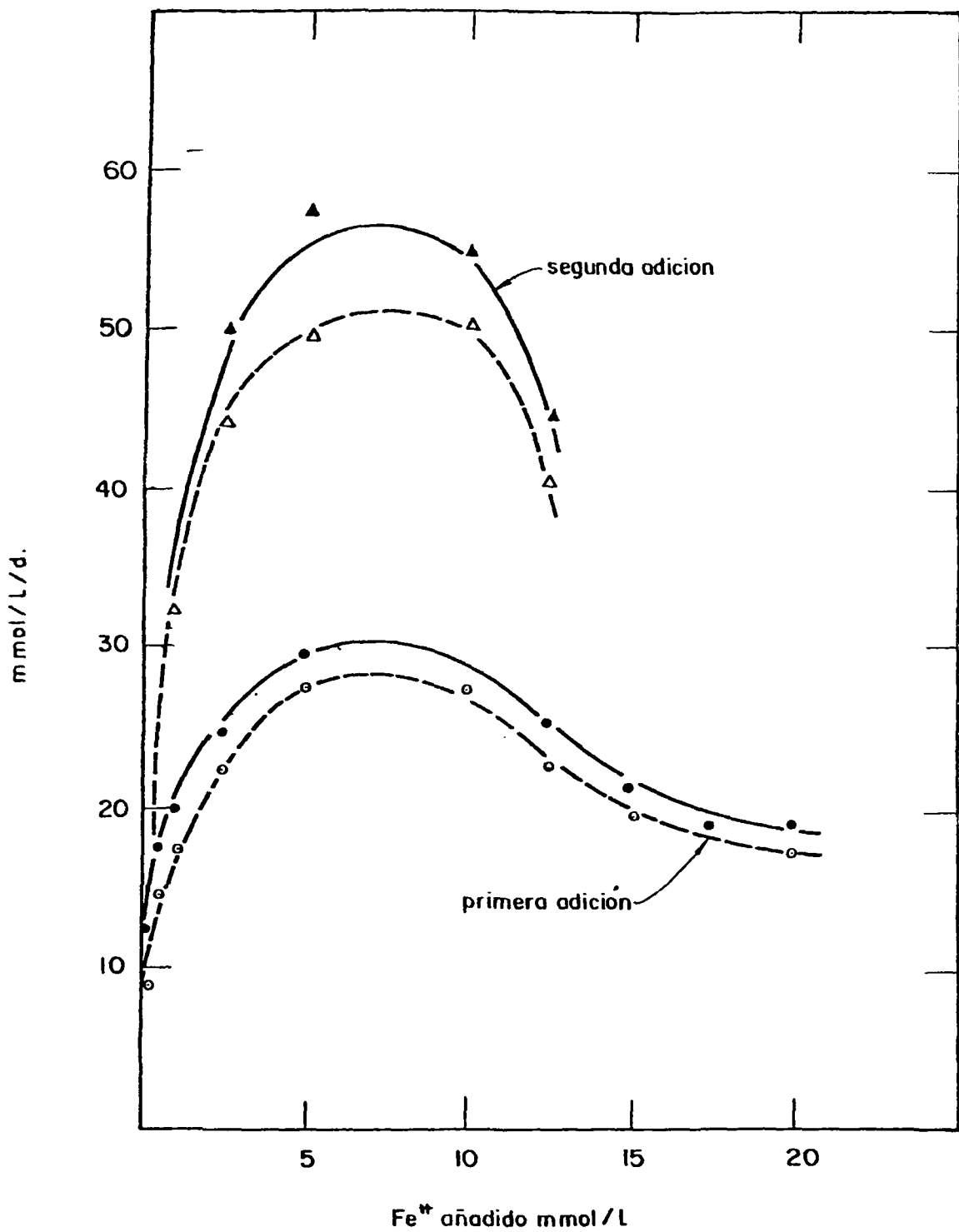


FIGURA No. 15 - Efecto de la adición de hierro sobre la tasa de producción de CH₄ y la tasa de conversión de HAc.

formando quelatos por ejemplo con el EDTA, en esta forma acomplejada el Fe^{++} estará disponible para asimilación microbial⁽²⁰⁾. La Figura No. 16 muestra la correlación de hierro soluble y la tasa de utilización de acetato en función del tiempo.

4.4 TOXICIDAD E INHIBICION DEL PROCESO ANAEROBICO.

Las bacterias metanogénicas y otros microorganismos anaeróbicos, pueden ser inhibidos en su actividad microbial por la presencia de sustancias tóxicas.

Generalmente los tóxicos presentes en aguas residuales tienen bajas concentraciones, razón por la cual ejercen sobre la biota metanogénica un efecto bacteriostático reversible.

Los compuestos que se consideran tóxicos en un sistema anaeróbico se los puede agrupar en 3 categorías⁽⁴⁾:

- Compuestos cuya toxicidad está relacionada con el pH, por ejemplo ácidos grasos volátiles, amoníaco y H_2S .
- Compuestos con una inmediata o irreversible toxicidad, como muchos solventes orgánicos y algunos venenos fuertes.
- Compuestos que con un pequeño aumento en la concentración se vuelven tóxicos, como los iones metálicos.

4.4.1 toxicidad relacionada con el pH.

Los valores extremos de pH, son por sí mismos tóxicos para las bacterias metanogénicas. La toxicidad de un gran número de compuestos se relaciona con el pH, por ejemplo el amoníaco, el H_2S y los A.G.V., todos ellos se disocian en alguna proporción en el agua, esta proporción está determinada por el pH y la constante de disociación del compuesto.

La forma tóxica es la no ionizada, ya que estas moléculas pueden atravesar fácilmente la pared celular de las bacterias metanogénicas y una vez adentro pueden de nuevo disociarse produciendo un cambio en el pH interno de la célula.

El amoníaco es un compuesto muy común en aguas residuales y de origen doméstico, proviene de la degradación de proteínas y aminoácidos. En aguas residuales domésticas su concentración puede alcanzar hasta 7.000 mg/L. A pH neutro, una concentración de 1500 mg/L se considera tóxica, se ha observado

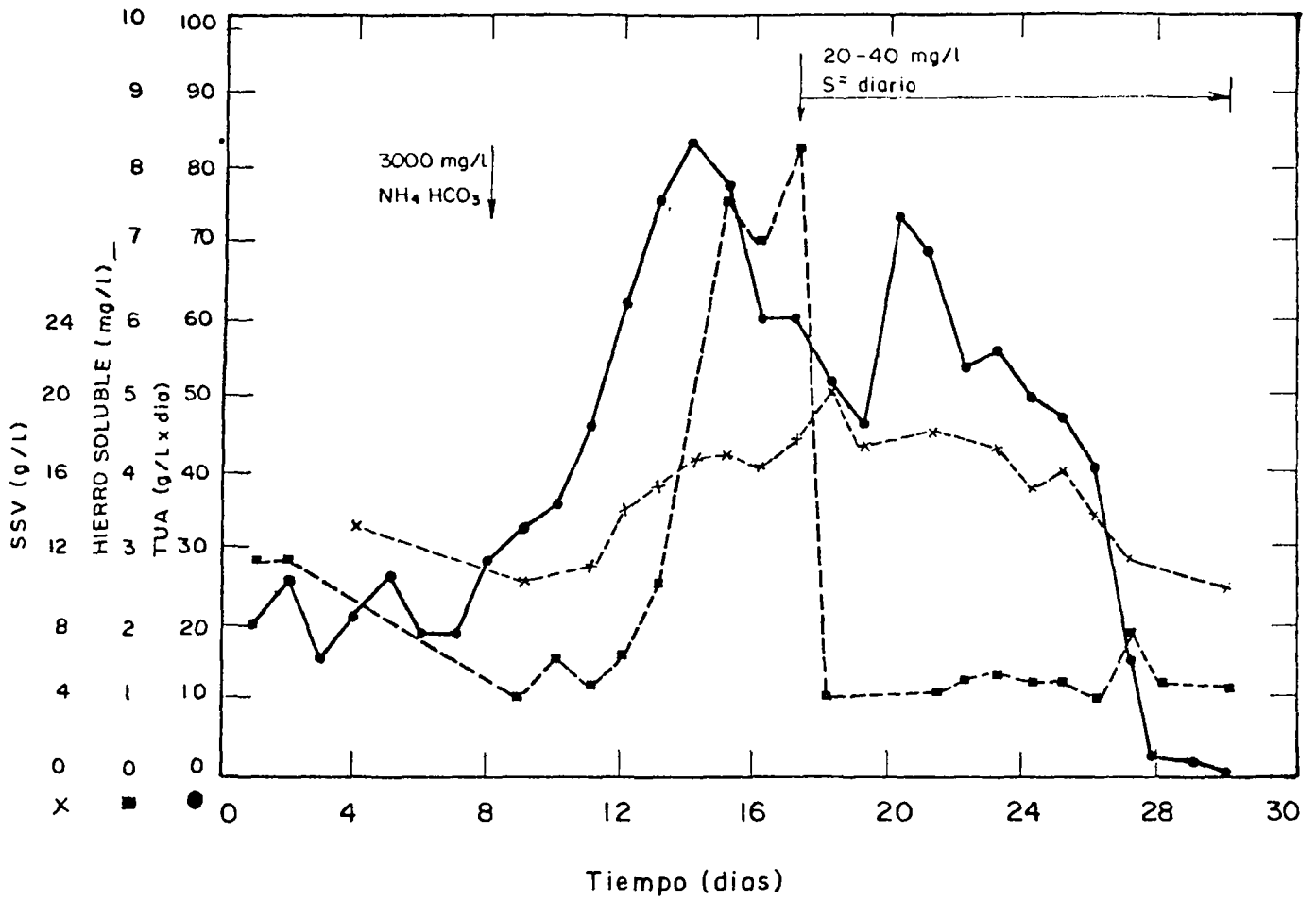


FIGURA No. 16 - Correlación entre hierro soluble y la tasa de utilización de acetato.

alguna adaptación de este compuesto en sistemas de tratamiento anaeróbico de alta tasa y aún en sistemas de tratamiento convencionales por ejemplo el arranque de un fermentador metanogénico de desechos de porqueriza puede tomar el doble del tiempo de un desecho que no contiene sustancias tóxicas pero puede adaptarse a concentraciones hasta de 5000 mg NH₃/L a pH = 7.9. Las Figuras No. 17 y No. 18 muestran las fracciones de NH₃ en función del pH.

Otro compuesto muy común en sistemas de tratamiento anaeróbico es el sulfuro de hidrógeno, H₂S, se forma por la degradación de proteínas y también por la reducción de sulfatos y sulfitos que participan en reacciones biológicas de oxidación-reducción. El H₂S es un compuesto muy tóxico para los microorganismos metanogénicos, concentraciones hasta de 100 mg H₂S/L. inhiben fuertemente la producción de metano. A pH = 7.0 la fracción no ionizada es muy grande, esto hace que cuando haya una buena producción de biogas, el H₂S puede salir de la solución. Para minimizar este problema la relación DQO:SO₄⁼ en reactores anaeróbicos debe ser menor o igual que 10. Las figuras No. 19 y 20 muestran el efecto del H₂S sobre la actividad metanogénica⁽²¹⁾.

4.4.2 compuestos de toxicidad inmediata.

Los compuestos clorados son muy tóxicos para las bacterias metanogénicas, los más tóxicos, aún a concentraciones muy bajas menores o iguales que 1 mg/L. son aquellos que tienen una estructura similar a la del CH₄ como el CCl₄, el CH₂Cl₂ y el CH₃Cl. Una buena producción de gas puede sacarlos del sistema, sin embargo se ha visto que sobrecargas de estos compuestos requieren varios días para la recuperación de la actividad metanogénica.

El cianuro igual que el cloroformo es muy tóxico para las bacterias metanogénicas pero su toxicidad es menor para los otros microorganismos anaeróbicos. Cuando la concentración de este compuesto no es muy alta puede ocurrir adaptación de las bacterias, pero esta adaptación puede perderse si se suspende el contacto del lodo con el cianuro⁽²²⁾.

El formaldehído es un compuesto orgánico que puede producir desnaturalización de las proteínas. Altas concentraciones de formaldehído pueden hacer fallar un reactor anaeróbico, en este caso la única solución es remover el formaldehído del agua residual a tratar el agua por un sistema aeróbico. Algunas veces es posible transformar el formaldehído en azúcar o una mezcla de formato y metanol, aplicando altas temperaturas y subiendo el pH.

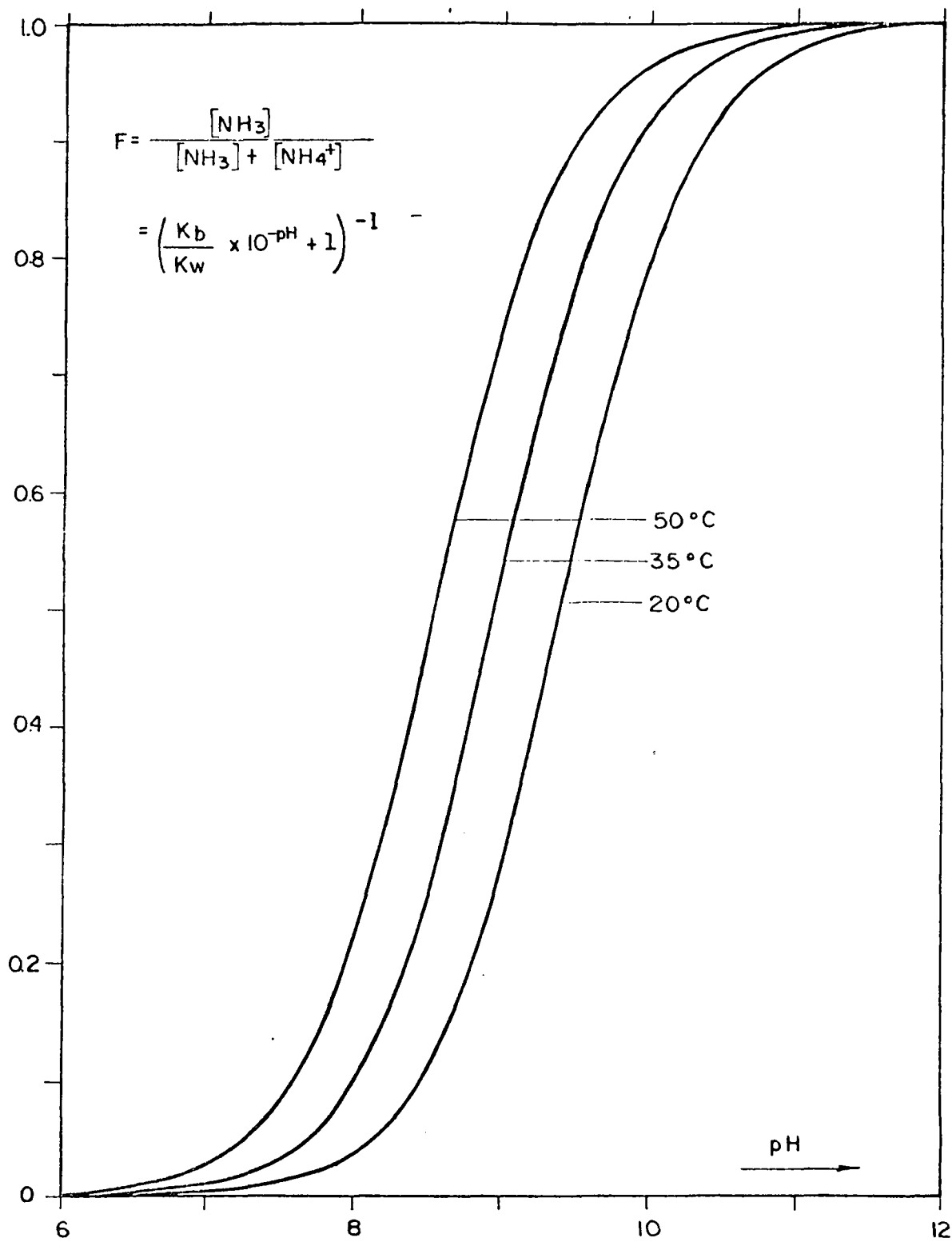


FIGURA No. 17 - Fracción de amoníaco no ionizado en función del pH

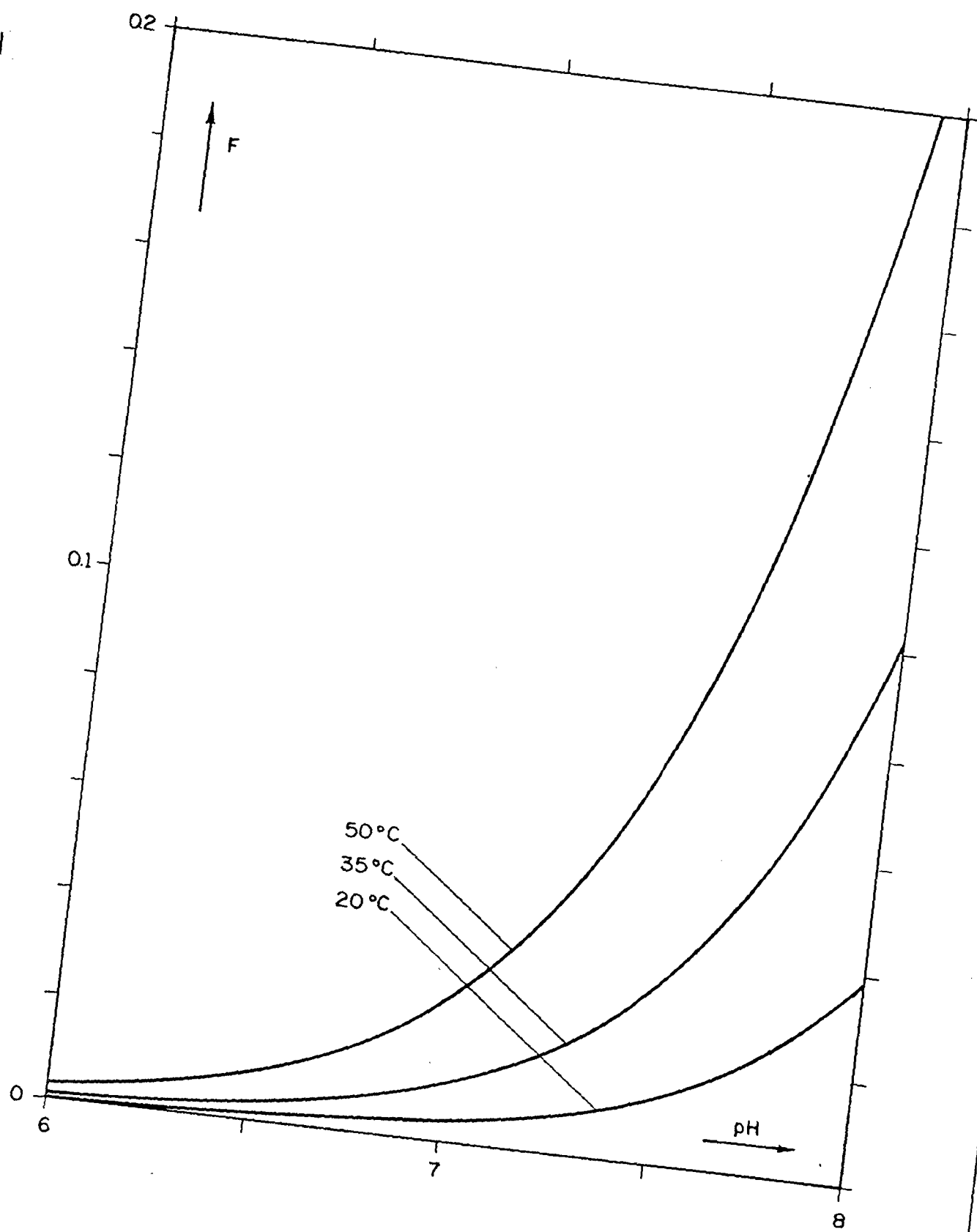


FIGURA No. 18 - Fracción de NH_3 no ionizado en función del pH.

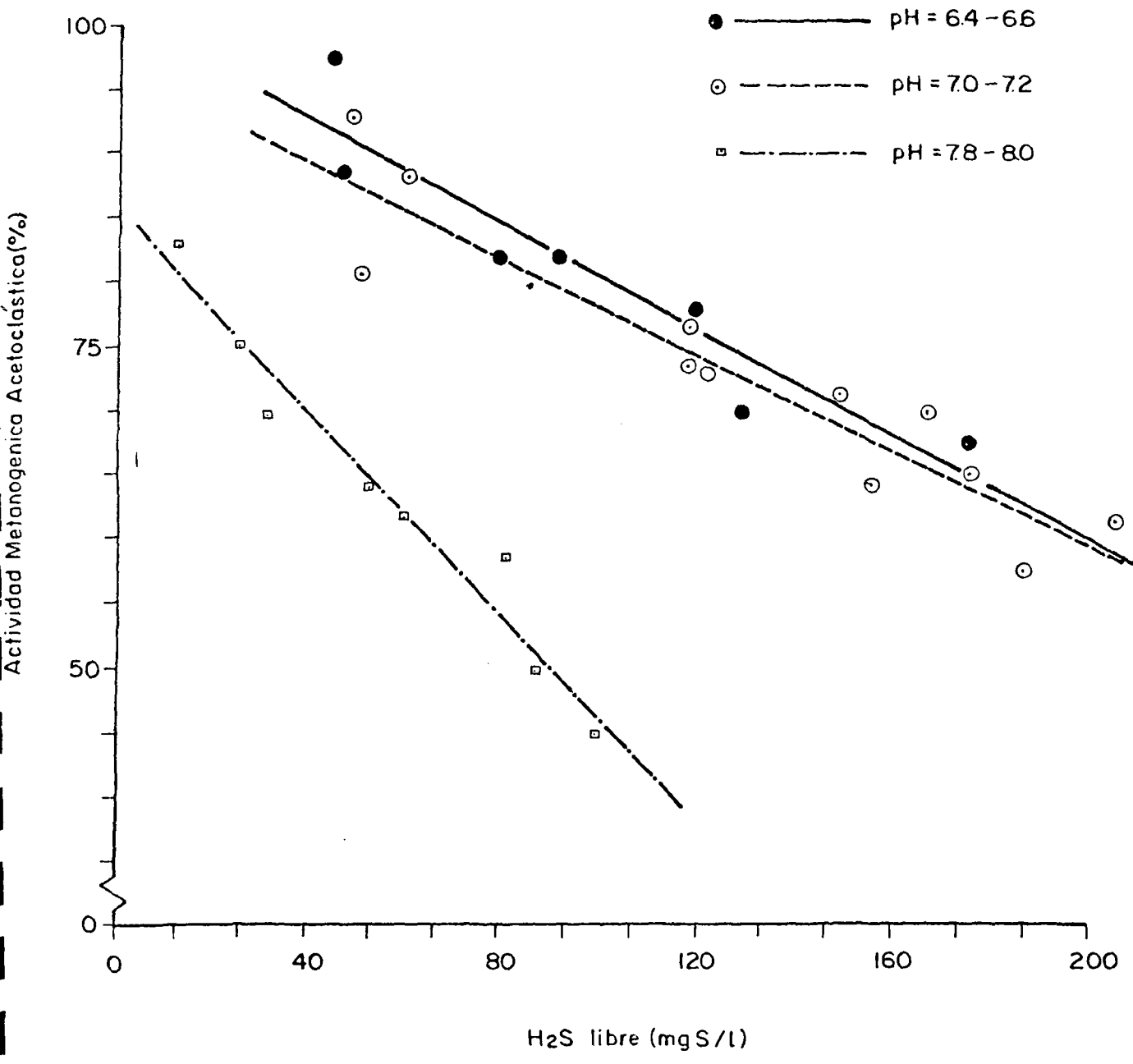


FIGURA No. 19 - Efecto del H₂S libre sobre la actividad metanogénica

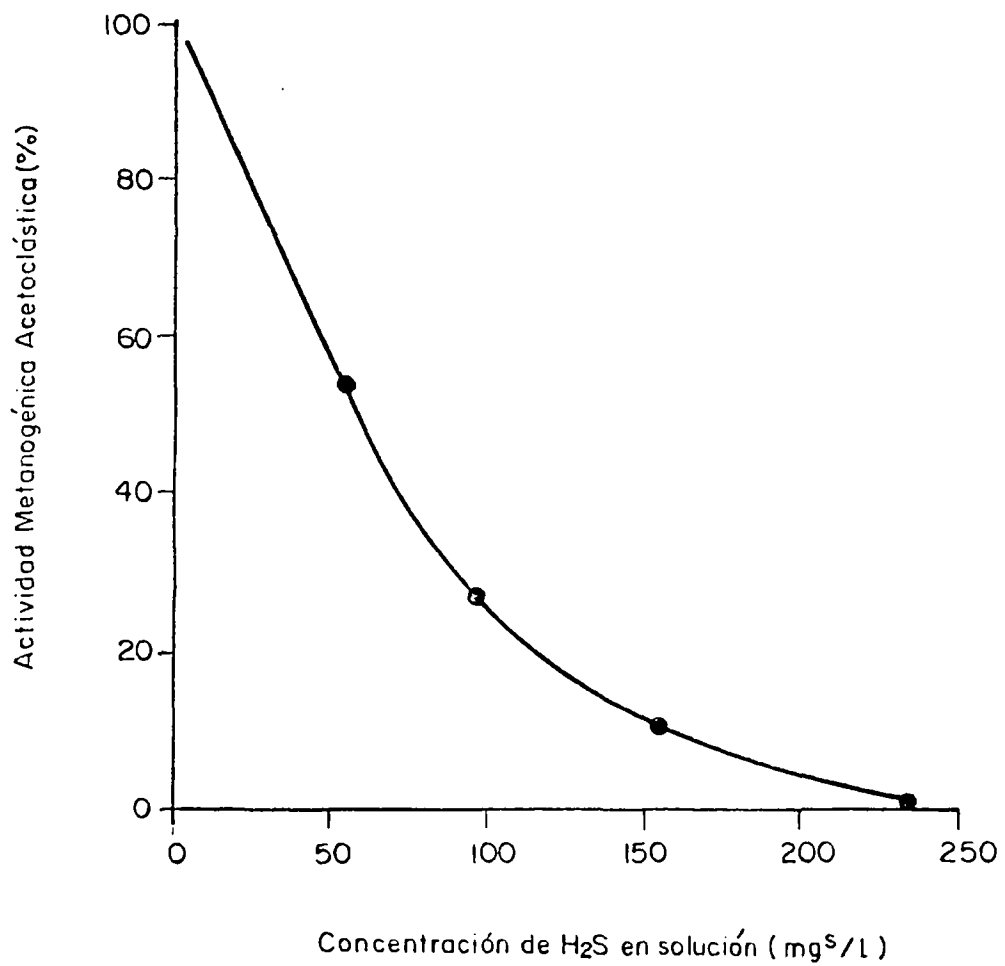


FIGURA N.º 20 - Efecto del H_2S en solución sobre la actividad metanogénica acetoclastística.

El sulfito igual que el formaldehído no puede estar presente en un reactor anaeróbico en concentraciones que excedan 100 mg/l, sin embargo este compuesto puede ser transformado en H_2S por bacterias sulfato-reductores y en esta última forma, como H_2S , es menos tóxico.

Cuando se tienen altas concentraciones de sulfito en el agua residual sería mejor separar la fase acidogénica de la metanogénica, utilizando un proceso de digestión en 2 etapas, de esta manera la reducción del sulfito se llevaría a cabo en la primera fase, la de acidificación.

Otro compuesto muy tóxico para los microorganismos anaeróbicos obligados como los productores de CH_4 , es el oxígeno. Su acción tóxica puede llegar a cambiar las condiciones de funcionamiento de un sistema anaeróbico y producir graves fallas como disminución en la actividad metanogénica del lodo y poco crecimiento de la biomasa.

Estudios de toxicidad en reactores batch de derivados del petróleo, usando una semilla aclimatada de bacterias metanogénicas, dió como resultado una correlación entre la toxicidad y la estructura molecular del compuesto. La adición de grupos hidroxilos y el aumento de carbono en la cadena disminuye la toxicidad⁽²³⁾.

Los sistemas de tratamiento anaeróbico que han recibido descargas tóxicas, muestran un patrón característico de recuperación a pH neutro y una concentración de ácido acético entre 1.000-2.000 mg HAc/L, esto significa que la biomasa conserva su viabilidad y el efecto de la toxicidad es bacteriostático y no bactericida.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- 1 OROZCO, A.J., GIRALDO, E.,G., (1986). Tratamiento Aneróbico de las aguas residuales, Universidad de los Andes, Colciencias, CIFI, Ed. Centro de publicaciones Uni-Andes, Bogotá.
- 2 ZEEUW, W.J. de, (1894). Acclimatization of Anaerobic Sludge for UASB-Reactor Start-Up. ed. Wageningen University, Netherlands.
- 3 SWITZENBAUM, M.S., PAUSE, S.M., (1984). "Microbial Conversions - Microbiological Fundamentals of Anaerobic Digestion". International Bio-Energy Directory and Handbook, The Bio-Energy Council, Washington D.C.
- 4 Agricultural University Wageningen, (1985). Instruction Manual for the understanding and Use of Anaerobic Wastewater Treatment Methods, Part 1: UNDERSTANDING. Paper for Students, Wageningen University, The Netherlands.
- 5 SPEECE, R.E. (1985). Environmental Requeriments for Anerobic Digestion of Biomass. In: Workshop on Anaerobic Treatment Process. 13 May 1985. Purdue University, West Lafayette, Indiana.
- 6 CLARK, R.H., SPEECE, R.E., (1970). "The pH tolerance of Anaerobic Digestion", Proc. 5th. Int. Conf. on Water Poll. Res. 17.
- 7 VAN DEN BERG, L. (1977), "Effect of Temperature on Growth and Activity of a methanogenic Culture Utilising Acetate". Can. J. Microbiol. 23:898-902.
- 8 LETTINGA, G et al. (1984), "High-Rate Anaerobic Waste-Water Treatment Using the UASB Reactor Under a Wide Range of Temperature Conditions". Biotechnol. and Genetic Eng. Rev., 2:253-284.
- 9 VAREL V.H., et al. (1980), "Effect of Temperature and Retention Time on methane production from beef cattle Waste", Appl. Environ. Microbiol. 40:217-222.
- 10 SPEECE, R.E. and McCarty P.L. (1964). "Nutrient Requeriments and biological solids Accumulation in Anaerobic Digestion", Adv. in Water Pollution Research, 2:305-322.
- 11 LETTINGA, G., and ZEEUW, W. (1983), "Start-up of UASB-Reactor". Proceedings of the European Symposium Anaerobic Waste Water Treatment, Noordwijkerhowt, The Netherlands.
- 12 Purdue University, (1985). "Anaerobic Treatment Processes", Ed.: Ass. Env. Eng. Prof., Purdue University, West Lafayette, Indiana.
- 13 MAH, R.A., et al. (1978) "Studies on an acetate-fermenting strain of methano-sarcina". Appl. and Envirom. Microbiol., 35:1174-1178.

- 14 LAWRENCE, A.W., and McCARTY, P.L. (1966). "The effects of sulfides on anaerobic treatment", Int. J. Air and Water Pollution. 10:207-221.
- 15 RONNOW, P.H. and GUNNARSSON, L.A.H. (1981). "Sulfide dependent methane production and growth of thermophilic methanogenic bacterium", Appl. Environ. Microbiol. 42:580-584.
- 16 ZEHNDER, A.J.B., et al. (1980). "Characterization of an Acetate-Decarboxylating, Nonhydrogen-oxidizing Methane Bacterium". Arch. Microbiol., 124:1-11.
- 17 LETTINGA G., et al (1979). "Anaerobic Treatment of Methanolic Wastes", Water Research, 13:725.
- 18 DIEKERT, G. et al (1981). "Nickel Requirement and Factor F₄₂₀ Content of Methanogenic Bacteria". J. Bact., 148:459.
- 19 MURRAY, W.D., and VAN DEN BERG L. (1981). "Effects of nickel, cobalt and molybdenum on performance of methanogenic fixed-film reactor", Appl. Environ. Microb. 42:502.
- 20 HOBAN, D.J., and VAN DEN BERG, L. (1979). "Effect of iron on conversion of acetic acid to methane during methanogenic fermentation" J. of Applied Bacteriology, 47:153.
- 21 RINZEMA, A., and LETTINGA G. (1985). "Anaerobic treatment of sulfate containing wastewater", to be published in Bioenvironmental Systems.
- 22 YAN, J. et al (1980). "The response of methane fermentation to cyanide and chloroform", Prog. Wat. Tech. 12:977.
- 23 LIN, CHOW. et al (1978). "The effect of petrochemical structure on methane fermentation toxicity". Prog. Wat. Tech, 10:545.