

La Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental
y su División Técnica de Residuos Sólidos

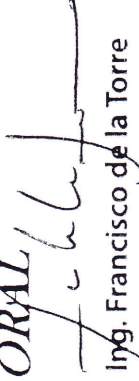
Certifican que:

*ARODÍ BERNAL MARTÍNEZ, ALBA AMERICA GONZALEZ MORENO, ELCIA MARGARETH
SOUZA BRITO, GERMAN CUEVAS RODRIGUEZ*

ha expuesto el Trabajo Técnico:

*EFECTO DE LA FUENTE DE CARBONO SOBRE LA REDUCCION ANAEROBIA DE
CROMO HEXA VALENTE COMO ALTERNATIVA PARA EL TRATAMIENTO DE
SITIOS CONTAMINADOS*


Ing. Carmen del Pilar Tello
Vicepresidente Técnica AIDIS


Ing. Francisco de la Torre
Director General del Congreso

Quito, Ecuador, 1 al 3 de Junio, 2011

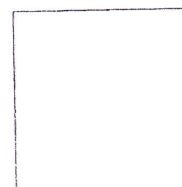


DIRSA

EFFECTO DE LA FUENTE DE CARBONO SOBRE LA REDUCCIÓN ANAEROBIA DE CROMO HEXAVALENTE COMO ALTERNATIVA PARA EL TRATAMIENTO DE SITIOS CONTAMINADOS

Effect of carbon source and reducing anaerobic hexavalent chromium as an alternative for the treatment of contaminated sites

Alba América Moreno González¹
Elcia Margareth Souza Brito²
Germán Cuevas Rodríguez³
Arodí Bernal Martínez⁴



Facultad de Ingeniería Civil-Ambiental, UG. Avenida Juárez # 77. Guanajuato, Guanajuato - 36000 - México
Tel.:00(52)4731020100 2292 – Fax: 00(52)4731020100 2292. e-mail: arodiberna@quijote.ugto.mx

ABSTRACT. *The use of anaerobic systems is an alternative for the reduction of hexavalent chromium in leachate from the chemical industry. In batch systems, from use of carbon sources synthetic (pyruvate, lactate, glycerol, acetate and yeast extract) plus the consortium extremophile, there have been reductions of 100 percent, to 50 mg Cr⁶⁺ /L, in a range of time of 4 days, but the addition of such nutrients is not economically viable. So, the performance of the consortium on different concentrations of Cr⁶⁺ (200, 300, 400 and 500 mg /L) using three different carbon sources: water residual (AR), whey (S), and a mixture of these two (S + RA), in these tests, the results were 100% reduction (400 mg Cr⁶⁺ / L) in 7 days, the mixture (S + RA), the results of this study allowed generation the operating conditions for a scaling back of anaerobic continuous flow systems for the treatment of such waste.*

Palabras clave: hexavalent chromium, leachates, anaerobic consortium, anaerobic systems.

¹ Departamento de Ingeniería Civil-Ambiental. División de Ingenierías. Universidad de Guanajuato.

² Departamento de Ingeniería Civil-Ambiental. División de Ingenierías. Universidad de Guanajuato.

³ Departamento de Ingeniería Civil-Ambiental. División de Ingenierías. Universidad de Guanajuato.

⁴ Departamento de Ingeniería Civil-Ambiental. División de Ingenierías. Campus Guanajuato. Universidad de Guanajuato. Doctorado en Ingeniería de Procesos medioambientales en la Université de Montpellier II, Francia. Maestría en Biotecnología en la Facultad de Química de la UNAM. Profesora-Investigadora del Departamento de Ing. Civil-Ambiental de la Universidad de Guanajuato. Líneas de investigación son: procesos combinados (oxidación avanzada, digestión anaerobia, aerobios) para el tratamiento de lodos y aguas residuales; biodegradación de microcontaminantes en aguas, suelos y sedimentos contaminados.

EFECTO DE LA FUENTE DE CARBONO SOBRE LA REDUCCIÓN ANAEROBIA DE CROMO HEXAVALENTE COMO ALTERNATIVA PARA EL TRATAMIENTO DE SITIOS CONTAMINADOS

Resumen

El empleo de sistemas anaerobios, es una alternativa para la reducción de cromo hexavalente en lixiviados procedentes de la industria química. En sistemas batch, a partir utilización del fuentes de carbono sintéticas (piruvato, lactato, glicerol, acetato y extracto de levadura) mas el consorcio extremofilo, se han observado reducciones del 100 por ciento, para 50 mg Cr⁶⁺/L, en un intervalo de tiempo de 4 días, mas la adición de este tipo de nutrientes no es económicamente viable. Por lo que se evaluó el comportamiento del consorcio sobre diferentes concentraciones de Cr⁶⁺ (200, 300, 400 y 500 mg/L) usando tres diferentes fuentes de carbono naturales: agua residual (AR), suero de leche (S), y una mezcla de estas dos (S+AR), en dichas pruebas se obtuvieron resultados de 100 % de reducción (400 mg Cr⁶⁺/L) en 7 días, para la mezcla (S+AR), los resultados obtenidos de este estudio permitieron generar las condiciones de operación, para un posterior escalamiento de sistemas anaerobios en flujo continuo para el tratamiento de este tipo de residuos.

Palabras clave: cromo hexavalente, lixiviados, consorcio anaerobio, sistemas anaerobios.

Introducción

En la naturaleza, el cromo puede encontrarse en el suelo y en el agua principalmente en dos estados de oxidación: como cromo trivalente (Cr³⁺) y cromo hexavalente (Cr⁶⁺), aunque es posible hallarlo también como óxido, sulfato, dicromato, ácido crómico, entre otros (Zouboulis *et al.* 1995). El cromo trivalente (Cr³⁺) es un catión que se caracteriza por poseer baja toxicidad y ser poco soluble en agua, mientras que el cromo hexavalente (Cr⁶⁺) es muy tóxico y un agente altamente mutagénico y carcinógeno. Lamentablemente, el cromo en este estado de oxidación es altamente soluble en agua, lo que le permite movilidad y disposición en el medio ambiente. En base al estudio de estas interacciones, se han generado distintas alternativas físicas, químicas y biológicas para el tratamiento del cromo hexavalente. Recientemente, la reducción microbiológica se considera una alternativa potencial para el tratamiento de aguas contaminadas con este metal, especialmente, la reducción por agentes bacteriológicos (pseudomonas, bacilos), hongos (aspergillus) y levaduras (Acosta 2008). En este trabajo fue empleado un consorcio de microorganismos, aislados de un sitio extremo. El agua de este sitio se caracteriza por tener una gran cantidad de sales disueltas, por lo que se considera que estos microorganismos puede reducir el Cr⁶⁺ bajo condiciones muy extremas.

El objetivo del proyecto es evaluar las condiciones necesarias que requiere el consorcio para maximizar el proceso de reducción de cromo hexavalente en condiciones anaerobias, para posteriormente implementar sistemas anaerobios de flujo continuo a escala piloto, con la perspectiva de contribuir al tratamiento de desechos (lixiviados) de una de las empresas más importantes en el ámbito de la fabricación de productos para curtiduría, en San Francisco del Rincón, Guanajuato. Asimismo, en este municipio se genera continuamente una enorme cantidad de residuos con alto contenido de cromo hexavalente, los cuales no reciben tratamiento ni disposición alguna. Es por ello que se ha vuelto indispensable y urgente encontrar una alternativa viable para el tratamiento de este tipo de subproductos que, por su toxicidad, son un peligro latente para la población y el ambiente circundante.

Materiales y Métodos

Este estudio se divide en cuatro etapas: la primera consistió en la proliferación de los microorganismos, la segunda etapa consistió en evaluar el efecto de diferentes fuentes de carbono sintéticas para la reducción de cromo hexavalente, la tercera etapa se determinó la capacidad del consorcio para la reducción de cromo hexavalente sin

fuelle de carbono (lixiviado proveniente de la industria), y la última etapa consistió en la selección de la mejor fuente natural de carbono, en la que el consorcio lograr la mayor eficiencia de reducción del metal.

Proliferación del consorcio microbiano

El consorcio microbiano fue obtenido de un sitio que posee altas concentraciones salinas (extremo), el cual es ubicado en Michoacán, México. El medio natural de proliferación fue caracterizado fisicoquímicamente (pH, sólidos disueltos, conductividad, sulfatos, dureza, DQO total, soluble). Es importante mencionar que el consorcio presenta una resistencia a concentraciones elevadas de cromo (Souza, 2010). La proliferación fue realizada en un reactor de 1 L operado en forma batch y agitación constante (120 rpm), con una mezcla de diversas fuentes de carbono sintéticas (piruvato, lactato, glicerol, extracto de levadura y acetato, a una concentración de 100mM) y con 50 mg/L de Cr^{6+} , bajo condiciones de completa anaerobiosis y sin control de pH (cercano a 10).

Efecto de diferentes fuentes de carbono sintéticas para la reducción de cromo hexavalente

Las diferentes fuentes de carbono utilizadas fueron: piruvato (P), glicerol (G), acetato (A), lactato (L) y extracto de levadura (EL). Estas pruebas fueron realizadas en botellas serológicas de 100 mL. Cada sistema contiene un volumen útil de 50 mL de agua proveniente del sitio de muestreo. Fueron evaluadas diferentes composiciones de fuentes de carbono: 1) P-GALEL, 2) GALEL, 3) ALEL, 4) LEL y 5) EL. La concentración de cada nutriente fue de 100 mM. A cada uno de los medios preparados le fue adicionado 50 mg/L de Cr^{6+} , con 5 mL del consorcio (inoculo). Como control, fue empleado un sistema con 50 mg/L de Cr^{6+} , sin microorganismos y fuente de carbono.

Las botellas fueron selladas herméticamente, desplazando la atmósfera oxigenada con la inyección de nitrógeno, manteniéndose a temperatura ambiente y con agitación constante a 160 rpm. (figura 1). Todas las pruebas fueron realizadas por duplicado. La toma de muestra fue realizada diariamente y los parámetros monitoreados fueron: Cr^{6+} y pH. La determinación de Cromo fue realizada mediante el método colorimétrico de la difenilcarbazida modificado (NMX-AA-044-SCFI-2001).

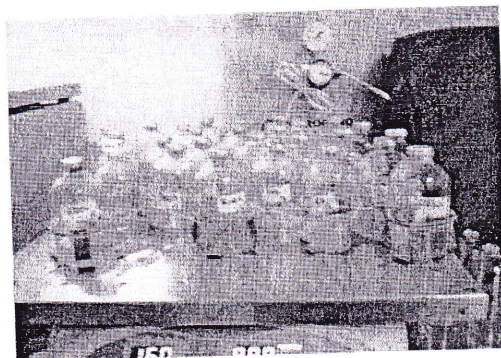


Figura 1. Sistemas batch en agitación constante.

Capacidad del consorcio para la reducción de cromo hexavalente sin fuente de carbono (lixiviado proveniente de la industria).

Cada una de las pruebas fueron realizadas en botellas serológicas de 100 mL, con un volumen de 50 mL de dilución de lixiviado de Química Central (50, 100, 250 y 500 mg Cr^{6+} /L) con 5 mL del consorcio y por duplicado. Fue aplicado un control (ausencia de microorganismos) para cada una de las dosis probadas. Las pruebas fueron llevadas

a cabo bajo las mismas condiciones descritas en el apartado anterior. La toma de muestras fue realizada diariamente, durante 10 días y a dichas muestras se les determinó la concentración de Cr^{6+} y pH.

Evaluación de la fuente natural de carbono, en la que el consorcio logra la reducción del metal

Fueron estudiados diferentes fuentes de carbono: 1) agua residual (AR), 2) una mezcla al 10 % (v/v) de suero y agua residual (SAR) y 3) suero de leche (SE). A cada una de estas fuentes de carbono le fue adicionado diferentes dosis de Cr^{6+} (200, 300, 400 y 500 mg/L) procedentes del lixiviado. Las pruebas se realizaron en botellas serológicas de 100 mL con un volumen útil de 50 mL de cada mezcla de fuente de carbono, con 5 mL de consorcio. Las condiciones bajo las cuales se trabajó fueron: temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), agitación constante (160 rpm) y completa anaerobiosis, la cual se logró empleando un agente antioxidante (ditionita 100mM). Estas pruebas fueron monitoreadas diariamente por un período de 10 días. Los parámetros de control fueron la concentración de Cr^{6+} y pH.

Resultados

En la tabla 1, se muestran los resultados de la caracterización del agua del sitio de donde fue aislado el consorcio. Se observó que el agua presenta una gran cantidad de sales disueltas, lo cual se corrobora con los altos valores de conductividad= 63.1 mS/cm y SDT= 7.79 g/L y pH=10.5, la cantidad de material orgánico presente, fue muy bajo 75 mg/L (DBO_5), 380 mg/L de SSV, por lo cual se requiere agregar fuentes de carbono para la proliferación del consorcio.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica del sitio de donde proviene el consorcio microbiano.

Parámetros	
Temperatura $^\circ\text{C}$	17.6 \pm 0.3
pH	10.5 \pm 0.2
O.D (mg/L)	2.9 \pm 0.2
Conductividad mS/cm	63.1 \pm 0.5
Turbidez UNT	436 \pm 4.2
Sulfatos (g/L)	71.3 \pm 1.5
Fósforo total (mg/L)	30 \pm 0.2
Alcalinidad (total) mgCaCO ₃ /L	12.3 \pm 0.1
DQOt (mg/L)	744.3 \pm 4.1
DQOs (mg/L)	63.5 \pm 1.6
DBO_5 (mg/L)	75 \pm 3.5
SDT (g/L)	7.9 \pm 0.9
SDF (g/L)	7.79 \pm 0.1
SDV (g/L)	0.29 \pm 0.1

Efecto de diferentes fuentes de carbono sintéticas para la reducción de cromo hexavalente

En la figura 2, se presenta el efecto de las diferentes fuentes de carbono sobre las que se ha comprobado tanto el crecimiento del consorcio como la reducción del Cr^{6+} . Para todos los tratamientos se observó una disminución en la concentración de Cr^{6+} . La composición de fuentes de carbono que disminuye más rápido la concentración de 50 mg/L de Cr^{6+} , fue LEL (91.3 %) en un período de tres días, mientras que con el medio PAGALEL (que contiene todas las fuentes de carbono) se alcanzó una reducción del 83 % en ese mismo intervalo de tiempo. Con todas las fuentes de carbono probadas, fueron alcanzadas reducciones del 100 % en un período de 4 días, excepto para el medio EL, el cual alcanzó su eficiencia más alta a los 10 días (89 %).

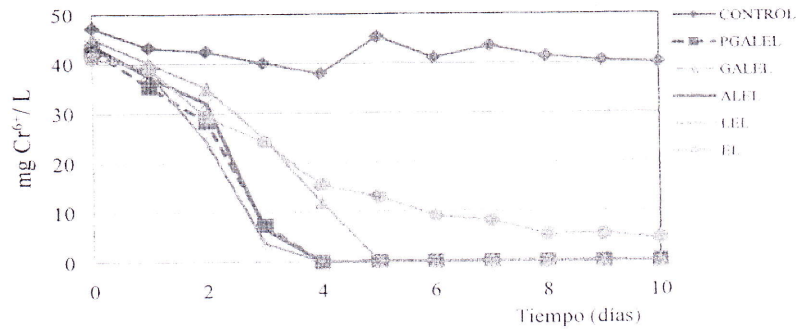


Figura 2. Evolución de la reducción de Cr^{6+} por el consorcio, a partir de diferentes composiciones de fuentes de carbono.

En la figura 3, se presenta una fotografía de los ensayos al inicio y a los tres días de reacción. En el control no se presenta cambio en la coloración. En la prueba con todos los nutrientes (P-GALEL) del medio de proliferación, la coloración pasa de amarilla (color característico del Cr^{6+}) a incolora con un poco de turbidez, y para el medio de lactato+extracto de levadura (LEL), fue muy similar al presentado anteriormente.

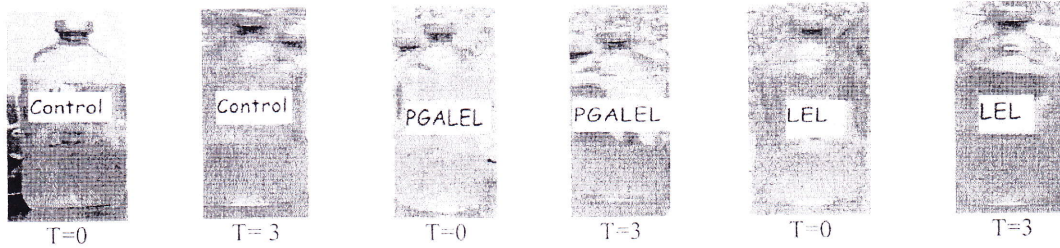


Figura 3. Fotografías de las mejores pruebas en batch con las diferentes fuentes de carbono. Control, P-GALEL (todos los nutrientes) y LEL (lactato y extracto de levadura), al inicio (T=0 días) y a los tres días de experimentación (T=3 días).

Capacidad del consorcio para la reducción de cromo hexavalente sin fuente de carbono (lixiviado proveniente de la industria)

En la tabla 2, se muestra el efecto del consorcio sobre el lixiviado de una industria generadora de químicos derivados del cromo. Cuando el consorcio fue expuesto a 50 mg Cr^{6+} /L, el medio se reduce en un 50.4±0.5 por ciento. Mientras, que a dosis mayores (100, 250 y 500 mg Cr^{6+} /L), éstas fueron reducidas en 33.5±2.47, 21.1±0.24 y 32.1±3.16 por ciento respectivamente. En tanto que los controles, después de 10 días de reacción, se observó que con las dosis más pequeñas de cromo (50 y 100 mg/L) fueron alcanzadas reducciones del 8.5±3.7 y 7.4±13 por ciento respectivamente. Mientras que para las dosis de 250 y 500 mg/L, se obtuvieron porcentajes del 5.6±0.5 y 10.9±0.4 respectivamente. A partir de estos resultados, se puede observar una acción por parte del consorcio microbiano, tomando en cuenta que en los controles, no se encuentran microorganismos, probablemente existe una reducción abiótica. Un incremento en las concentraciones de cromo hexavalente, disminuyen la capacidad de reducción por los microorganismos.

Tabla 2. Efecto del consorcio anaerobio sobre diferentes concentraciones de Cr^{6+} de un lixiviado generado por una industria.

Tiempo (Días)	2	4	6	8	10
Controles	% de Remoción Cr^{6+}				
mgCr⁶⁺/L					
50	0.7±0.1	0.5±0.7	8.9±0.7	15.8±5.1	8.5±3.7
100	8.1±0.1	1.9±0.9	6.2±0.2	1.1±0.5	7.4±1.3
250	8.5±0.6	12.8±0.7	17.3±0.8	14.4±1.2	5.6±0.5
500	24.1±0.2	31.9±1.8	26.6±0.1	1.2±0.2	10.9±0.4
Lixiviado					
mgCr⁶⁺/L					
50	54.1±1.2	54.1±0.3	47.0±1.2	51.2±0.6	50.4±0.5
100	43.1±0.6	34.7±0.7	41.9±1.1	30.4±1.3	33.5±2.47
250	13.3±0.5	19.1±9.6	14.5±0.5	19.4±0.6	21.1±0.24
500	12.3±0.3	21.9±1.2	14.3±1.6	32.1±0.1	32.1±3.16

Evaluación de la fuente natural de carbono para la reducción del metal

En la figura 4, se observa el efecto de la fuente de carbono: A) controles (AR, S+AR y S, sin consorcio) y B) experimentales (AR, S+AR y S, con consorcio) con una dosis de 400 mgCr⁶⁺/L por un periodo de 10 días. En los controles fue presentada nuevamente una reducción abiótica, que fue menos marcada para el AR, las concentraciones residuales de cromo hexavalente estuvieron oscilando entre los 400 y 300 mg/L. Realizando la mezcla de dos sustratos: suero y agua residual. La concentración decrece (de 400 a 318 mg Cr⁶⁺/L) a partir del tiempo cero y a los 10 días a 174 mg Cr⁶⁺/L. Probablemente se está efectuando una reducción abiótica, ya que en estos sistemas no fue inoculado el consorcio. Para el caso del suero (S), se muestra un decremento inmediato de la concentración de cromo, al tiempo cero, fueron obtenidos valores de 5.9 mg Cr⁶⁺/L. En estos tres controles, se demuestra un efecto marcado de la materia orgánica presente en los diferentes sustratos (como donadores de electrones), en la transformación abiótica del cromo hexavalente, sin la presencia de microorganismos. En la figura 4B, se muestran los mismos sustratos empleados pero con la adición del consorcio. Tanto con el AR y la mezcla S+AR, fue detectado el efecto del consorcio sobre la reducción del metal. En el AR, se obtuvo un 31 por ciento de reducción en 10 días. Mientras que, para la mezcla (S+AR), se presentó una reducción del 100 por ciento en un periodo de 6 días. En cuanto al sustrato, suero estéril (S), no se logró detectar la capacidad de reducción del consorcio, ya que desde el tiempo cero, los valores obtenidos fueron de 7.8 mg Cr⁶⁺/L.

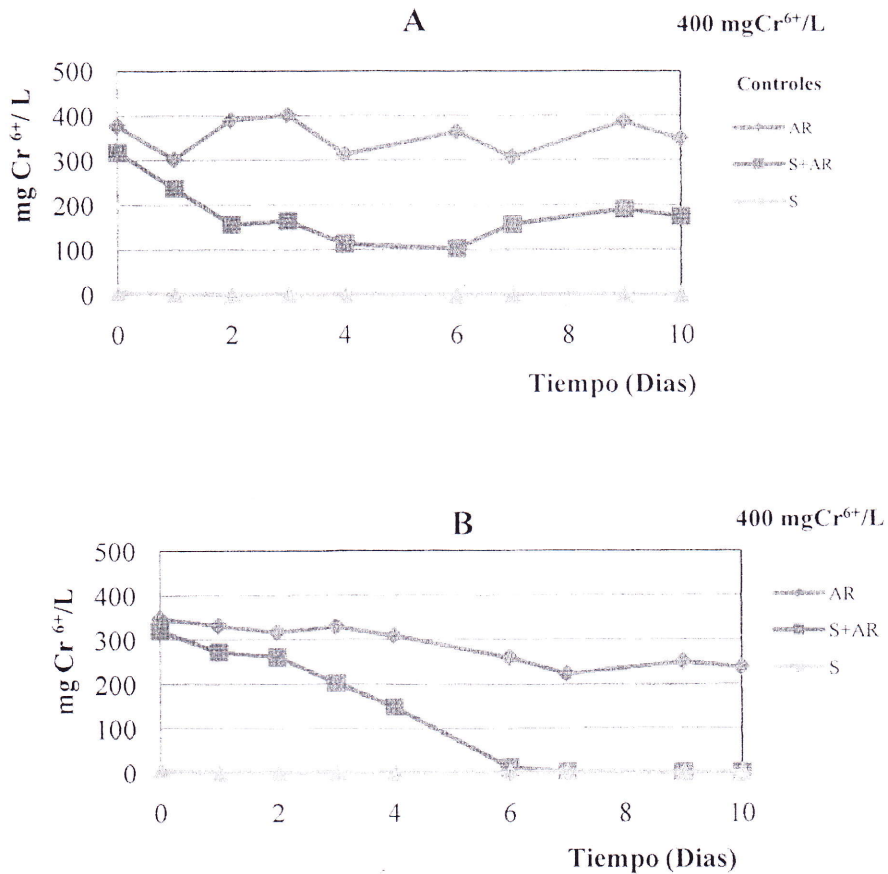


Figura 4. Reducción de cromo hexavalente (400 mg Cr⁶⁺/L) por el consorcio con diferentes fuentes de carbono utilizadas (A) control, (B) inoculo.

En la tabla 3, se muestra un resumen de porcentajes de reducción del metal con las diferentes fuentes de carbono naturales, así como los valores de pH al inicio y al final (6 días). Las mejores fuentes naturales de carbono para el consorcio fueron: el agua residual (AR) y la mezcla (S+AR). En el AR, cuando se incrementa las dosis de cromo hexavalente (300 a 500 mg/L), fue incrementado el porcentaje de reducción del metal (12.4±1.5 a 32.5±0.7 mg/L). Por el contrario, de lo que fue presentado con la mezcla (S+AR), en la cual al aumentar los valores de 300 a 500 mgCr⁶⁺/L, la reducción se ve afectada (100±0.2 a 55±0.7 por ciento respectivamente). Para los controles del AR, fue detectada una reducción máxima del 13.2 % (500 mgCr⁶⁺/L). Por otro lado, los controles para la mezcla, fueron disminuyendo conforme se incrementaron las dosis de cromo, de 53.9±0.6 a 12±1.3 por ciento (300 a 500 mgCr⁶⁺/L respectivamente). El pH para la mayoría de los ensayos estuvo bajo condiciones alcalinas (pH=9-10), que son las condiciones bajo las cuales el consorcio se encuentra adaptado.

Tabla 3. Porcentajes de remoción de Cr^{6+} , en pruebas batch, con el uso de diferentes fuentes de carbono.

mg Cr^{6+} /L	Fuente de carbono	% reducción	pH	
			Inicial	Final
300	C-AR	8.7±0.2	9.7	9.3
	AR	12.4±1.5	10	10.0
400	C-AR	3.6±0.2	9.3	10.4
	AR	25.2±0.1	10.1	10.1
500	C-AR	13.2±0.2	10.4	10.1
	AR	32.5±0.7	10.1	10.2
300	C-S+AR	53.9±0.6	5	5.9
	S+AR	100±0.2	9.4	9.3
400	C-S+AR	56.9±0.2	6.7	7.2
	S+AR	96.6±0.1	9.5	9.5
500	C-S+AR	12±1.3	7.3	7.8
	S+AR	55±0.7	9.6	9.6

Las pruebas en batch para la mezcla S+AR, además de proporcionar mejores porcentajes de reducción, se generan efluentes que presentan propiedades mejores en cuanto a sedimentación y clarificación. Estos resultados proporcionan parámetros para el escalamiento de un sistema de tratamiento para estos tipos de residuos.

Conclusiones

- El consorcio, en condiciones anaerobias, alcanza una eficiencia de remoción de Cr^{6+} del 100% en un período de retención hidráulico de 4 días, utilizando fuentes de carbono sintéticas.
- La mejor combinación de fuentes de carbono sintéticas para la disminución del metal fue LEL (lactato, extracto de levadura).
- El consorcio tiene capacidad para la reducción del metal empleando fuentes naturales como el suero de leche y el agua residual, aunque es necesario evaluar la dosis mínima de estas fuentes y la concentración inhibitoria de Cr^{6+} .
- Se pueden prescindir de algunos nutrientes sintéticos para el crecimiento del consorcio y la reducción del Cr^{6+} , haciendo esta práctica más sustentable y económica, lo que permite emplear fuentes de carbono naturales, que se encuentren en abundancia y, por lo tanto sean menos costosas.
- La alta eficiencia en la remoción del Cr^{6+} en un período corto de tiempo permite que los costos de operación del proceso disminuyan, siendo un proceso sustentable.
- El consorcio es una alternativa para la biorremediación de sitios contaminados, para lo cual se requiere encontrar las condiciones óptimas de operación.
- Como perspectiva, la aplicación del consorcio se puede escalar a reactores piloto, que en un futuro se podrían emplear como alternativa para el tratamiento de lixiviados con cromo.

Agradecimientos

Al FONCICYT C0002 – 2008 por el apoyo financiero por el proyecto. “Bioprospección de Microorganismos a partir de residuos industriales y aplicación biotecnológica”.

Referencias

- Acosta I., Cárdenas J., Alvarado D. and Moctezuma M. (2008). Remoción de cromo (VI) en solución acuosa por biomasa celular de *Paecilomyces sp.* *Información Tecnológica*. 19 (1): 69-74.

- Cervantes C. and C. J. (2001). Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Review*. 25:333-347.
- Orozco F.A.M., Contreras E.M. and Zaritzky N.E.(2010). Cr (VI) reduction capacity of activated sludge as affected by nitrogen and carbon sources, microbial acclimation and cell multiplication. *Journals of Hazardous Materials*. 176: 657-665.
- Zouboulis., A.I, Kydros K.. A.. and Matis K..A. (1995). Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines. *Water Research*. 29 (7):1755-1760.