

UNIVERSIDAD: Universidad Nacional de La Plata

NÚCLEO DISCIPLINARIO/COMITÉ ACADÉMICO: Química

TÍTULO DEL TRABAJO: REMOCIÓN DE Cr(VI) EN REACTORES AEROBIOS DE BARROS ACTIVADOS CON CARBÓN ACTIVADO EN POLVO.

AUTOR (ES): A. Micaela Ferro Orozco, Edgardo M. Contreras, Nora Bertola, Noemí E. Zaritzky.

E-MAIL DE LOS AUTORES: mferro@cidca.org.ar

PALABRAS CLAVES: Carbón activado; barros activados; Cr(VI).

ÁREA TEMÁTICA: Tratamiento de efluentes

Introducción

Los residuos de metales pesados, presentes en ambientes contaminados, pueden acumularse en los microorganismos, flora y fauna acuática, y de esta manera entrar en las cadenas alimentarias humanas y dar como resultado problemas de salud tales como enfermedades de la piel y daño en el hígado. Entre dichos metales se encuentra el cromo, este es usualmente encontrado en el ambiente en dos estados de oxidación, III y VI, y es descargado en efluentes de industrias metalúrgicas, galvanoplastia y cromados, curtiembres y químicas. Cada uno de los estados de oxidación tiene propiedades químicas y biológicas diferentes. El Cr(VI) es muy soluble y tóxico, mientras que el Cr(III) es más estable y presenta menor toxicidad. Las metodologías convencionales para el tratamiento de residuos que contengan Cr(VI) incluyen su reducción química a Cr(III) y posterior precipitación como Cr(OH)₃ en condiciones alcalinas, o su remoción por intercambio iónico y adsorción [7]. Recientemente, la búsqueda de nuevas tecnologías ha centrado su atención sobre la biotransformación de metales utilizando microorganismos. En este sentido, se sabe que el proceso de barros activados es capaz de remover cantidades importantes de metales pesados. Sin embargo, muchos de estos metales pueden tener efecto inhibitorio o tóxico sobre los microorganismos y así alterar el funcionamiento del proceso. Los datos encontrados en literatura acerca de los efectos tóxicos del cromo hexavalente sobre el proceso de barros activados y actividad respiratoria son contradictorios. Stasinakis y col. [9] informaron que concentraciones de Cr(VI) iguales o mayores a 10 mg/L inhibieron el crecimiento de barros activados no aclimatados a dicho tóxico. Niveles sub-tóxicos de cromo (0.05 mg/L) afectaron el rendimiento de reactores en batch secuenciales en diferente medida dependiendo del tiempo de residencia hidráulico [2]. Yetis y col. [14] informaron la existencia de un efecto estimulante sobre el rendimiento de la

biomasa en presencia de 25 mgCr(VI)/L. Vankova y col. [11] encontraron un 50% de inhibición sobre la actividad respiratoria con una concentración de Cr(VI) entre 40 y 90 mg/L, sin embargo, Madoni y col. [5] encontraron una reducción del 21.5% en el OUR (oxygen uptake rate) de los barros activados con una concentración de Cr(VI) de 100 mg/L. La adición de Carbón Activado en Polvo (CAP) en el tanque de aireación ha sido propuesta como una alternativa para proteger la biomasa contra sustancias tóxicas que pueden estar presentes en las aguas residuales. Varios investigadores [3,4,6] han estudiado la incorporación de CAP en el sistema de barros activados para tratar aguas que contienen compuestos no biodegradables, tóxicos o sustancias inhibitorias. Sin embargo, la información sobre el efecto de la adición de CAP en reactores de barros activados para el tratamiento de aguas residuales conteniendo metales pesados es limitada [4]. El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la adición de carbón activado en polvo sobre: i) la remoción de cromo hexavalente en reactores batch de barros activados. y ii) la actividad respiratoria de los microorganismos que componen los barros activados en presencia de Cr(VI).

Materiales y Métodos

Biomasa

Los barros activados fueron obtenidos de un reactor aerobio de flujo continuo a escala laboratorio de 4.5 l. La planta se alimentó con un medio de cultivo sintético que fue preparado disolviendo 1500 mg suero de queso deshidratado, 94 mg de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ y 1030 mg de NaHCO_3 en 1 litro de agua. El tiempo de residencia celular fue mantenido en 45 días mediante purga directa, el tiempo de residencia hidráulico fue 2 días. El pH fue de 7.0 ± 0.2 y la concentración de oxígeno disuelto fue mantenida por encima de 5 mg/L.

Ensayos de remoción de Cr(VI)

Los ensayos de remoción de cromo hexavalente fueron realizados en reactores batch de 0.5 L, con agitación a temperatura ambiente ($20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$). En todos los experimentos, la concentración de biomasa fue de 2000 ± 300 mgDQO/L. Se estudiaron los siguientes sistemas de remoción de Cr(VI): 1) Barros activados, 2) Barros activados con el agregado de fuente carbonácea, 3) Barros activados y CAP, 4) Barros activados y CAP con el agregado de fuente carbonácea y 5) CAP solo. Se utilizó lactosa como sustrato carbonáceo en una concentración

inicial de 5 g/L. Se agregó dicromato de potasio para alcanzar las concentraciones deseadas de cromo hexavalente (10, 25, 50 y 100 mg/L). En los sistemas 2, 3 y 5 se utilizó un carbón activado a base de madera (Clarimex 061), activado con ácido fosfórico, en una concentración de 4 gr/L. En cada sistema se tomaron muestras a diferentes tiempos, se centrifugaron (Eppendorf centrifuge 5415C, Hamburg, Germany) y se cuantificó el Cr(VI) en el sobrenadante. El Cr(VI) fue determinado colorimétricamente por la reacción con difenilcarbazida en solución ácida [1]. Se midió la absorbancia a 540 nm con un espectrofotómetro Hach. La duración de todos los experimentos fue de 190 horas. A partir de los datos obtenidos se calculó la eficiencia de remoción de Cr(VI) (R_E) mediante la siguiente ecuación:

$$R_E = 100 \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \quad (1)$$

donde C_0 es la concentración inicial de Cr(VI) y C es la concentración a un tiempo t .

Técnica respirométrica

Se utilizó una técnica respirométrica para evaluar el efecto del Cr(VI) y CAP sobre la respiración microbiana. Los sistemas analizados fueron: 1) Barros activados (control), 2) Barros activados con Cr(VI), 3) Barros activados con CAP (control), 4) Barros activados con CAP y Cr(VI). Las concentraciones de Cr(VI) utilizadas fueron 10, 25, 50, 75 y 100 mg/L. La concentración de CAP fue de 4 g/L. Los ensayos fueron realizados utilizando un respirómetro que consistía en un biorreactor conteniendo un electrodo de oxígeno con cierre hermético, un aireador, agitación magnética y control de temperatura. El electrodo de oxígeno (YSI Modelo 58) fue calibrado en atmósfera saturante de oxígeno. Los datos fueron adquiridos mediante un microprocesador con frecuencia de 1 Hz. Muestras de 20 ml de barros (de cada sistema) fueron colocados en el respirómetro con 1 ml de la solución de suero de queso como fuente carbonácea. Las muestras fueron aireadas hasta llegar a condiciones saturantes de oxígeno. Transcurrido un tiempo de contacto de 10 minutos, la aireación fue detenida y manteniendo la agitación constante se registró la concentración de oxígeno en función del tiempo. La pendiente de la recta obtenida corresponde al OUR (oxygen uptake rate, $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). A partir de los resultados obtenidos, se calculó el valor de la fracción de biomasa con actividad respiratoria (Fr) como $\text{OUR}_{\text{Cr(VI)}} / \text{OUR}_{\text{control}}$. Todos los ensayos fueron realizados por triplicado.

Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra un ejemplo en el que se observa la remoción de Cr(VI) en los distintos sistemas analizados; en este caso la concentración inicial de Cr(VI) fue de 100 mg/L. La velocidad de remoción de Cr(VI) en los sistemas 1 (barros activados), 3 (barros activados-CAP), y 5 (CAP solo) fue menor que la correspondiente al sistema 2 (barros activados-lactosa). La máxima velocidad de remoción de Cr(VI) fue encontrada en el sistema 4 (barros activados-lactosa-CAP). Por ejemplo, a las 190 horas la concentración de Cr(VI) en los sistemas 1, 3, y 5 se encontró entre 90 y 95 mg/L. Sin embargo, en los sistemas 2 y 4 la concentración de Cr(VI) a las 190 horas fue 67 y 14 mg/L respectivamente. Los resultados obtenidos utilizando diferentes concentraciones de Cr(VI) inicial mostraron una tendencia similar.

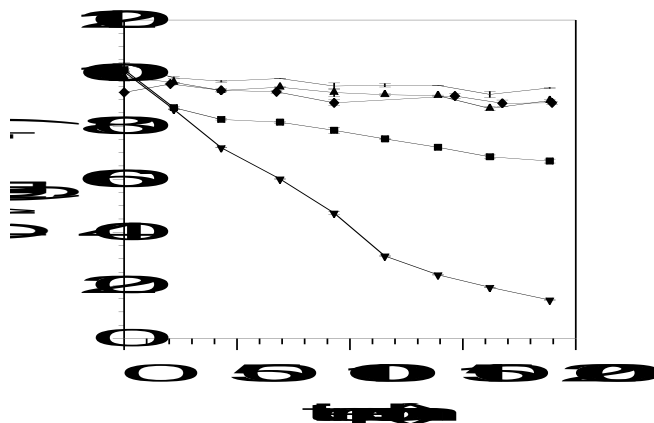


Figura 1. Remoción de Cr(VI) correspondiente a los sistemas analizados en función del tiempo: (λ) sistema 1 (barros activados), (v) sistema 2 (barros activados-lactosa), (σ) sistema 3 (barros activados-CAP), (τ) sistema 4 (barros activados-lactosa-CAP), and (υ) sistema 5 (CAP solo). Condiciones experimentales: Biomasa = 2000 ± 300 mgDQO/L, CAP = 4 g/L, Lactosa = 5 g/L, Concentración de Cr(VI) = 100 mg/L, pH inicial = 7.0 ± 0

La Figura 2 muestra los valores de R_E en función del tiempo correspondientes a los distintos sistemas en estudio. Los valores de R_E fueron menores en los sistemas que no contenían lactosa (Fig.2a,c) que en los que si estaba presente este azúcar (Fig.2b,d). Uno de los principales mecanismos de remoción de Cr(VI) utilizando biomasa (cultivos puros y mixtos) bajo condiciones aeróbicas es la reducción de Cr(VI) a Cr(III) [12, 10]. Esta actividad Cr(VI)-reductasa generalmente depende de la presencia de un dador de electrones adecuado [8, 12, 13]. Por esta razón, en nuestros experimentos los sistemas que contenían lactosa mostraron valores de R_E mayores. La velocidad de remoción de el sistema que contenía CAP solo

(sistema 5) fue muy baja, los valores de R_E se encontraron por debajo de 7 % para todas las concentraciones iniciales de Cr(VI). Sin embargo, los valores de R_E para el sistema que contenía biomasa y CAP (Fig.2c) fueron mas elevados que aquellos correspondientes al sistema con biomasa sola (Fig.2a) para concentraciones iniciales de Cr(VI) menores a 25 mg/L. Cuando la concentración inicial de cromo hexavalente fue de 25 mg/L los valores de R_E para los sistemas 1 y 3 (los dos sin lactosa) a las 190 horas fueron 52 y 29 % respectivamente. Sin embargo, cuando la concentración inicial fue 100 mgCr(VI)/L ambos sistemas alcanzaron valores de R_E cercanos al 10 % (Fig.2a,c). En estos sistemas (1 y 3), la fuente de electrones para la reducción de Cr(VI) a Cr(III) podría ser la biomasa misma o el CAP. Teniendo en cuenta los sistemas con lactosa (Fig.2b,d), cuando la concentración inicial de Cr(VI) fue de 10 mg/L se obtuvieron valores de R_E del 100 % para ambos sistemas (en ausencia y presencia de CAP). Sin embargo, para concentraciones mayores que 10 mgCr(VI)/L se observó que la capacidad de remoción del metal disminuía a medida que aumentaba la concentración del mismo, por lo tanto los valores de R_E disminuyeron reflejando la pérdida de actividad metabólica de los microorganismos que componen los barros activados debido a la toxicidad del Cr(VI). Por ejemplo, en el sistema 2 (biomasa-lactosa), los valores de R_E finales (a 190 h) fueron 77, 65 y 34 % para concentraciones iniciales de Cr(VI) de 25, 50 y 100 mg/L respectivamente (Fig.2b). La pérdida de actividad metabólica fue observada en menor medida en presencia de CAP (Fig.2d); los valores finales de R_E para este sistema fueron 98, 90 y 86 % para concentraciones iniciales de Cr(VI) de 25, 50 y 100 mg/L respectivamente. Estos resultados sugieren que el CAP tendría un efecto protector y/o estimulador sobre los microorganismos.

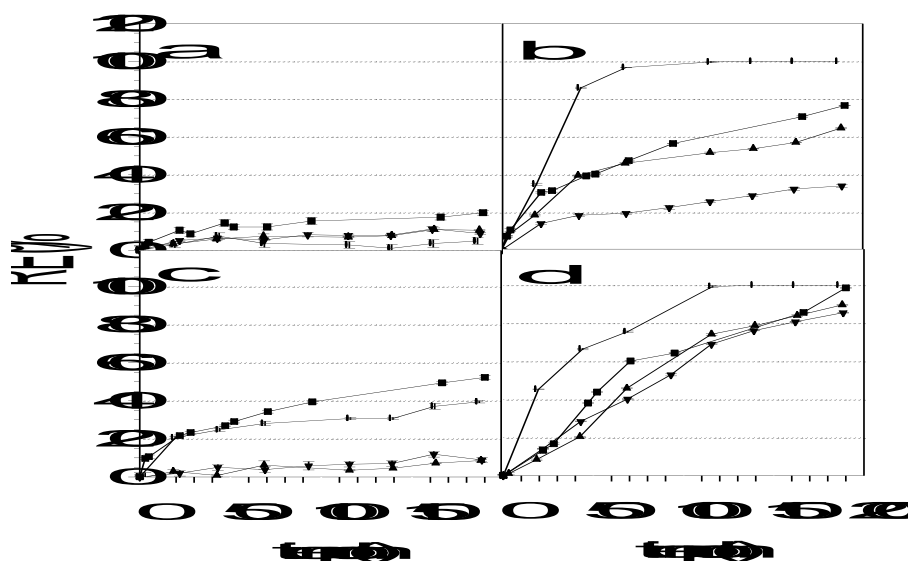


Figura 2. Eficiencia de remoción de Cr(VI) (R_E) en función del tiempo para los sistemas: a) barros activados, b) barros activados-lactosa, c) barros activados-CAP, d) barros activados-lactosa-CAP. En todos los casos las concentraciones de Cr(VI) empleadas fueron: (λ) 10 mg/L, (ν) 25 mg/L, (σ) 50 mg/L, y (τ) 100 mg/L. Condiciones experimentales: Biomasa = 2000 ± 300 mgDQO/L, CAP = 4 g/L, Lactosa = 5 g/L, pH inicial = 7.0 ± 0.1 . Los resultados representan la media \pm desvío estandar de dos determinaciones.

Se utilizó una técnica respirométrica para evaluar el efecto del Cr(VI) y CAP sobre la respiración microbiana. La Figura 3 presenta las curvas respirométricas obtenidas para diferentes concentraciones iniciales de Cr(VI) en presencia y ausencia de CAP. Puede observarse un marcado descenso en Fr a medida que la concentración de Cr(VI) aumenta. Sin embargo, los valores de Fr para el sistema con CAP fueron mas elevados para todas las concentraciones de Cr(VI) empleadas.

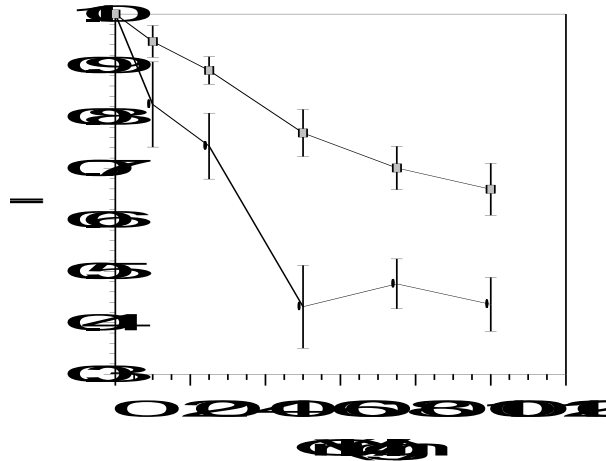


Figura 3. Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) sobre la respiración microbiana en sistemas sin (λ) y con (ν) CAP (4 g/L). Las concentraciones de Cr(VI) empleadas fueron 10, 25, 50, 75 y 100 mg/L. Los puntos representan el promedio de tres determinaciones y las barras su desvío estandar.

Conclusiones

Los microorganismos presentes en los sistemas de barros activados, en presencia de un sustrato dador de electrones, pueden ser utilizados como agentes detoxificantes para el tratamiento de aguas residuales que contengan Cr(VI). La adición de carbón activado en polvo en el sistema de barros activados mejora la remoción de cromo hexavalente debido a que ejerce un efecto protector y/o estimulador sobre la actividad metabólica microbiana.

Referencias Bibliográficas

- [1] **APHA.** Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 17th ed. American Public Health Association. Washington DC. (1989).
- [2] **Chua, H.** Effects of trace chromium on organic adsorption capacity and organic removal in activated sludge. *The Science of the Total Environment*, 214: 239-245. (1998).
- [3] **Costa, C., Márquez, M.C.** Kinetics of the PACT process. *Wat. Res.*, 32: 107-114. (1998).
- [4] **Lee, S.E., Shin, H.S., Paik, B.C.** Treatment of Cr(VI) containing wastewater by addition of powdered activated carbon to the activated sludge process. *Wat. Res.*, 23: 67-72. (1989).
- [5] **Madoni, P., Davoli, D., Guglielmi, L.** Response of SOUR and AUR to heavy metal contamination in activated sludge. *Water Res.*, 33: 2459-2464. (1999).
- [6] **Orshansky, F., Narkis, N.** Characteristics of organics removal by PACT simultaneous adsorption and biodegradation. *Wat. Res.*, 31: 391-398. (1997).
- [7] **Patterson, J.W.** Industrial Wastewater Treatment Technology. Butterworth publishers. Stoneham, MA. pp. 53-393. (1985).
- [8] **Shen, H., Wang, Y.T.** Biological reduction of chromium by *E. coli*. *Environ. Eng.* 120, 60-572. (1994).
- [9] **Stasinakis, A.S., Mamais, D., Thomaidis, N., Lekkas, T.D.** Effect of chromium (VI) on bacterial kinetics of heterotrophic biomass of activated sludge. *Water Res.*, 36: 3341-3349. (2002).
- [10] **Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Mamais, D., Karivali, M., Lekkas, T.D.** Investigation of Cr(VI) reduction in continuous-flow activated sludge systems. *Chemosphere* 57, 1069-1077. (2004).
- [11] **Vanková, S., Kupee, J., Hoffmann, J.** Toxicity of chromium to activated sludge. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 42: 16-21. (1999).
- [12] **Wang, Y., Shen, H.** Modelling Cr(VI) reduction by pure bacterial cultures. *Wat. Res.*, 31: 727-732. (1997).
- [13] **Wang, Y., Xiao, C.** Factors affecting hexavalent chromium reduction in pure cultures of bacterium. *Water Res.* 29, 2467-2474. (1995).
- [14] **Yetis, U., Demirer, G.N., Gokcay, C.F.** Effect of chromium (VI) on the biomass yield of activated sludge. *Enzyme and Microbial Technology*, 25: 48-54. (1999).