TRATAMIENTO BIOLÓGICO DE UN RESIDUO CONTAMINADO CON CROMO

V. BOSIO; M. VIERA; E. DONATI

CINDEFI (CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata
47 y 115, 1900 La Plata – Argentina
donati@quimica.unlp.edu.ar

En diferentes usos industriales entre los que se destacan el procesamiento de minerales, el proceso de cromado y la curtiembre, se generan deshechos de compuestos de cromo que pueden ser incorporados al medio ambiente tanto en residuos sólidos como en cursos de agua. La disposición de los residuos sólidos sólo puede realizarse previa eliminación del cromo que posteriormente deberá ser recuperado de los lixiviados generados. Si bien estos procesos pueden realizarse químicamente, las alternativas biológicas suelen ser más económicas y menos contaminantes que sus análogos químicos. Los microorganismos frecuentemente utilizados en la biolixiviación de minerales sulfurados corresponden al género *Acidithiobacillus*; una de estas especies, *Acidithiobacillus thiooxidans*, es capaz de catalizar la oxidación aeróbica de azufre dando como producto final ácido sulfúrico que podría ser el lixiviante para extraer el cromo de un residuo sólido. Por otro lado, las bacterias sulfato-reductoras, como las del género *Desulfovibrio*, son capaces de reducir sulfato a sulfuro, bajo condiciones anaeróbicas, provocando la precipitación de iones metálicos tales como el cromo. En este trabajo presentamos la lixiviación de cromo(III) presente en un residuo sólido arcilloso (procedente de una planta de cromado) mediante el pasaje continuo de medio ácido bio-generado en un reactor con células de *Acidithiobacillus thiooxidans* inmovilizadas sobre azufre elemental. Este primer reactor operó bajo condiciones aeróbicas y sin agregado de fuente orgánica. Los lixiviados emergentes del primer reactor conteniendo cromo(III) fueron bombeados a un segundo reactor con células de *Desulfovibrio* que se mantuvo bajo condiciones anaeróbicas y con previa alimentación con lactato como fuente orgánica necesaria para el crecimiento de estos microorganismos. Los resultados mostraron una disolución prácticamente total del cromo presente en el residuo sólido en aproximadamente 30 días y una precipitación de más del 70 % del cromo en el segundo reactor.

Palabras clave: cromo, *Desulfovibrio*, *Acidithiobacillus*

Área Temática: 19 – Tratamiento de Efluentes

INTRODUCCIÓN

En diferentes procesos industriales, como el procesamiento de minerales, el de cromado y la curtiembre, se generan deshechos líquidos o sólidos que contienen distintos compuestos de cromo que pueden ser incorporados al medio ambiente, tanto en residuos sólidos como en cursos de agua. La disposición de los residuos sólidos sólo puede realizarse previa eliminación del cromo, que posteriormente deberá ser recuperado de los lixiviados generados. Si bien estos procesos pueden realizarse químicamente, las alternativas biológicas suelen ser más económicas y menos contaminantes que sus análogos químicos.

Acidithiobacillus thiooxidans, un microorganismo frecuentemente utilizado en la biolixiviación de minerales sulfurados, es capaz de catalizar la oxidación aeróbica de azufre dando como producto final ácido sulfúrico (Konishi *et al.*, 1995) que podría ser el lixiviante para extraer el cromo de un residuo sólido.

Por otro lado, las bacterias sulfato-reductoras, como las del género *Desulfovibrio*, son capaces de reducir sulfato a sulfuro, bajo condiciones anaeróbicas. Los iones sulfuro puede precipitar con varios iones metálicos en forma de sulfuros insolubles (Newman *et al.*, 1997; White & Gadd, 1998). Este proceso sirve de base para distintos procesos de biorremediación (White *et al.*, 1997).

En este trabajo presentamos los resultados de un proceso integrado, en el que en una primera etapa se utilizan bacterias acidófilas *A. thiooxidans*, para lixiviar el cromo(III) presente en un residuo sólido arcilloso (procedente de una planta de cromado) mediante el pasaje continuo de medio ácido bio-generado a través de una columna que contiene el residuo. Los lixiviados emergentes de la columna conteniendo cromo(III) fueron bombeados a un segundo reactor donde se tenía un cultivo de *Desulfovibrio sp.* que se mantuvo bajo condiciones anaeróbicas y con previa alimentación con lactato como fuente orgánica necesaria para el crecimiento de estos microorganismos.

DESARROLLO

Microorganismos

Para la etapa de lixiviación se utilizó una cepa de *Acidithiobacillus thiooxidans* (DMS 11478), mantenida en medio de cultivo cultivo 9K, sin hierro (Silverman y Lundgren, 1959), pH 2,0, con el agregado de un 1% g de azufre en polvo. Las células fueron cosechadas por filtración a través de membrana de 0,22 ì m Las células retenidas en el filtro fueron resuspendidas en 80 ml de medio de cultivo 9K sin hierro.

Para la etapa de precipitación se utilizó una cepa de *Desulfovibrio sp.* (ATCC49975), mantenida en medio de cultivo de Postgate B (Postgate, 1984). Para preparar el inóculo, se filtraron, por papel banda blanca, 10 ml de este cultivo y se inoculó en 100ml del medio de Postgate C sin hierro, en el que se había burbujeado nitrógeno estéril para lograr condiciones anaeróbicas. 80 ml de este cultivo fueron utilizados para inocular al 10% el reactor utilizado en la etapa de precipitación.

Residuo

El residuo contaminado con cromo es una arcilla proveniente de una filtro prensa por donde pasan los efluentes de una planta de cromado de tanques para el almacenamiento de combustible. Una muestra de esta arcilla fue sometida a una digestión con HNO_3 caliente para determinar la cantidad total de cromo.

Etapa de lixiviación

Se realizó un cultivo de *A. thiooxidans* (DMS 11478) en un reactor conteniendo 0,8 l de medio de cultivo 9K, sin hierro, pH 2,0, con el agregado de 8 g de azufre en polvo, inoculado al 10% v/v. El cultivo se mantenia a 30 C y era agitado magneticamente a 400 rpm. El cultivo se mantuvo en batch hasta que el pH alcanzó un valor de 1,0. A partir de entonces, se comenzó a alimentar con medio 0 K a un flujo de entrada de 120 ml/día. Periodicamente el reactor se suplementada con azufre en polvo. El efluente ácido de este reactor percolaba a través de una columna que contenía 46,55 g del residuo contaminado con cromo. El líquido lixiviado, conteniendo el cromo disuelto, se acumulaba en un recipiente y era posteriormente bombeado hacia el reactor de *Desulfovibrio sp.* donde ocurría la etapa de precipitación. La concentración de cromo disuelto en el lixiviado y el pH del mismo fueron medidos diariamente.

Etapa de precipitación

Se inoculó un reactor conteniendo 0,8 l de medio de cultivo C de Postgate sin hierro, pH 7,5 ± 0,2 con un cultivo de *Desulfovibrio sp.* en Postgate C (sin hierro) al 10% v/v. El cultivo se mantuvo a 30 C y agitado magneticamente a 400 rpm. Para mantener la anaerobiosis, se burbujeó nitrógeno estéril constantemente a través del reactor. Cuando la concentración de sulfato del medio se redujo desde 3,3 g/l (cantidad inicial en el medio de cultivo) hasta 2 g/l, se comenzó a alimentar este reactor con el efluente de la columna a una velocidad de flujo de 50 ml/día. El reactor se suplementó con lactato de sodio regulando el pH mediante la adición de KOH 5M. Se midió periódicamente, la concentración de cromo en la entrada, la salida y en el reactor, el número de bacterias y el consumo de sulfato.

Medidas analíticas

El número de bacterias libres (*A. thiooxidans* y *Desulfovibrio sp*) se determinó por conteo en cámara de Petroff-Hausser utilizando un microscopio con contraste de fase. La concentración total de cromo disuelto se determinó por espectrofotometría de absorción atómica. Previo a la determinación, las muestras fueron filtradas por membrana de 0,22 ì m. La concentración de sulfato se determinó por turbidimetría (Greenberg *et al.*, 1985).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. thiooxidans es capaz de catalizar la oxidación aeróbica de azufre dando como producto final ácido sulfúrico de acuerdo a la reacción (Konishi *et al.*, 1995):

$$S + 3/2\ O_2 + H_2O \xrightarrow{A.t.} H_2SO_4$$

El ácido sulfúrico generado por acción bacteriana fue introducido en la columna en la cuál se encontraba el residuo contaminado con cromo, observándose que el cromo comienza a incrementarse en solución significativamente cuando el pH del efluente de la columna fue igual o menor a 3. La evolución del cromo disuelto (acumulado) en función del tiempo se observa en la figura 01.

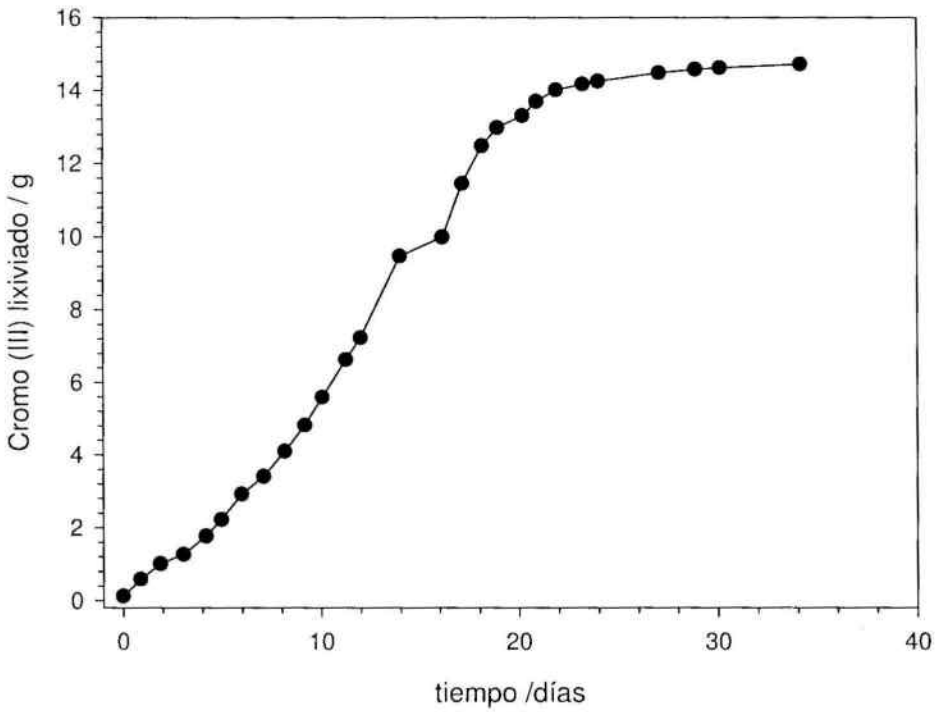

Figura 01- .Evolución de la cantidad de cromo lixiviado en función del tiempo.

Al cabo de 30 días aproximadamente se llega a una meseta que corresponde a 14,7 g de cromo disuelto que corresponde prácticamente al 100 % del cromo presente originalmente en el residuo.

El líquido lixiviado, con un pH entre 1 y 2, es derivado en fracciones sucesivas al segundo reactor. Fue necesario adicionar lactato (1 ml de lactato de sodio al 50 % por día) y eventualmente subir el pH mediante el agregado de KOH 5M pero no sulfato (que es aceptor electrónico) debido a que está presente en el lixiviado que se introduce en el reactor. Debido a la toxicidad que la alta concentración de cromo en el lixiviado presentó para *Desulfovibrio sp.*, fue necesario reducir el flujo de entrada y alternar la alimentación entre el lixiviado con cromo y medio de cultivo doble concentración de lactato. La figura 02 muestra la variación del número de bacterias de *Desulfovibrio sp.* y de la velocidad de consumo de sulfato desde el comienzo de la alimentación con cromo. Como puede verse gráfico,al cabo de 15 días de alimentar este reactor con cromo se produce una disminución en el número de bacterias y en la velocidad de consumo de sulfato. Además, tambien se comprobó a través de observaciones al microscopio óptico, que las bacterias habian perdido movilidad. Por ello, se comenzó a alimentar el reactor con el medio de cultivo de Postgate C (sin hierro y doble concentración de lactato) para permitir la recuperación del cultivo.

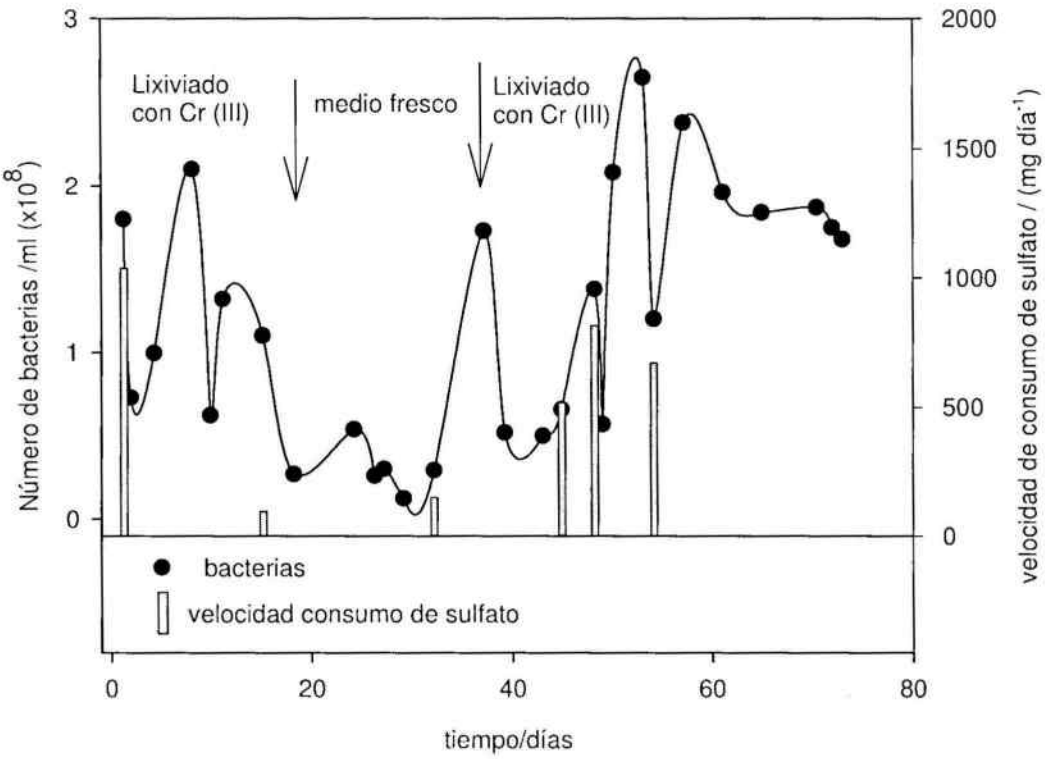

Figura 02- Variación del número de bacterias/ml y de la velocidad de consumo de sulfato en el reactor de *Desulfovibrio sp.*

Como ya se mencionó, la toxicidad del cromo sobre las bacterias sulfato-reductoras, los bajos pH del influente (bastante menores a los óptimos de crecimiento para este tipo de bacterias) sumado a que las células no estaban inmovilizadas y por lo tanto eran continuamente desalojadas del reactor, obligó a reducir el flujo de entrada a fin aumentar la eficacia del proceso de precipitación de cromo. Este incrementó notablemente los tiempos necesarios para el pasaje del lixiviado obtenido en el primer reactor. En 73 días se había logrado introducir aproximadamente 50 % del volumen total del lixiviado conteniendo 24 % del cromo total lixiviado (ya que se comenzó a alimentar con las últimas porciones de lixiviado, que tenian menor concentración de cromo disuelto). En la figura 03 se presentan los resultados del porcentaje de cromo precipitado respecto del total que circuló a través del segundo reactor. Tal cual puede observarse al cabo de 73 días, se alcanzó una precipitación de 3,5 g de cromo (73,5 % del total de cromo ingresado al reactor en ese período). Tanto la reducción de sulfato como el metabolismo del carbono de las bacterias sulfato reductoras utilizan protones (White *et al.*, 1997), por lo tanto este proceso también logra un aumento del pH del efluente. En este caso, el líquido lixiviado tiene un pH entre 1 y 2, mientras que el efluente de la etapa de precipitación tiene un pH de alrededor de 5.

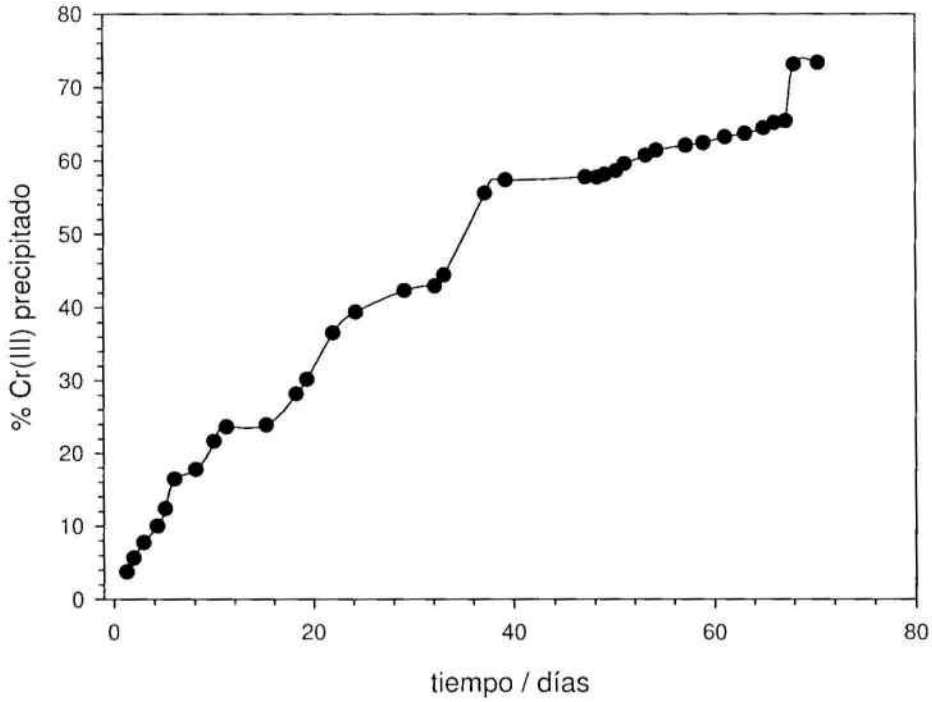

Figura 03- Porcentaje de Cr (III) precipitado en el reactor de *Desulfovibrio sp.*

CONCLUSIONES

En este trabajo hemos mostrado la eficacia del uso de un proceso biológico combinado para la solubilización de cromo de un residuo contaminado y su posterior precipitación controlada. En la primera etapa fue utilizado como agente lixiviante el ácido sulfúrico generado por una especie de bacteria azufre oxidante (*A. thiooxidans*) inmovilizada sobre el propio sustrato (azufre elemental) en condiciones aeróbicas. Al finalizar esta etapa se logró la solubilización total del cromo consiguiendo un lixiviado de bajo pH y alto contenido en cromo y sulfatos que fue utilizado en un segundo reactor con bacterias del género *Desulfovibrio* bajo condiciones anaeróbicas. En este segundo reactor se logró no sólo una precipitación de más del 74 % del cromo circulante sino que también se consiguió un incremento del pH y una reducción significativa de los niveles de sulfato del lixiviado. Debido a la significativa diferencia de velocidades obtenida en ambos reactores, resulta necesario incrementar la relación de volúmenes efectivos del segundo reactor respecto del primero para optimizar el funcionamiento del proceso combinado.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado con financiamiento de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 13-06040).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GREENBERG, A.E.; TRUSELL, R.R.; CLESCERI, L.S – **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. APHA-AWWA-WPCF, Washington, USA, 1985.

KONISHI, Y; ASAI, S; YOSHIDA, N.- **Applied and Environmental Microbiology** 61, 3617-3622, 1995.

NEWMAN, D.K., BEVERIDGE, T.J., MOREL, F.M. **Applied and Environmental Microbiology** 63, 2022-2028, 1997.

POSTGATE, J.R.- **The Sulphate-Reducing Bacteria**, 2da Ed. Cambridge, University Press, 1984.

SILVERMAN, M.P; LUNDGREN, D.G.- **Journal of Bacteriology** 77, 642-647, 1959.

WHITE, C.; GADD, G.M.- **Journal of Applied Microbiology** 88, 983-991, 1998.

WHITE, C.; SAYER, J.A.; GADD, G.M.- **FEMS Microbiology Reviews** 20, 503-516, 1997.