# MEMORIAS/PROCEEDINGS

## Cuarto Minisimposium internacional
sobre remoción de contaminantes de aguas, atmósfera y suelos

## Fourth International Minisymposium
On Removal of Contaminants from Wastewaters, Atmosphere, and Soils

CIUDAD DE MÉXICO/MEXICO CITY
Noviembre 8-11, 2006/November 8-11, 2006

Universidad de Recursos Naturales y Ciencias Naturales Aplicadas, Viena

Universidad Veracruzana, Instituto de Ciencias Básicas

Universidad de Guanajuato, Facultad de Química

Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Instituto de Metalurgia

**CUARTO MINISIMPOSUM INTERNACIONAL**
**SOBRE REMOCIÓN DE CONTAMINANTES DE AGUAS, ATMÓSFERA Y SUELOS**

**FOURTH INTERNATIONAL MINISYMPOSIUM**
**ON REMOVAL OF CONTAMINANTS FROM WASTEWATERS, ATMOSPHERE, AND SOILS**

ISBN 970-32-4112-3

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
NATIONAL AUTONOMOUS UNIVERSITY OF MEXICO
Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental
Program for Environmental Chemical Engineering and Chemistry
Facultad de Química / Faculty of Chemistry
04510 México D.F.

Responsable de la edición / Editorial Resposible

Mrs. Prof. Dr.-Ing. / Profa. Dra. en Ing. María del Carmen Durán-de-Bazúa

Editoras / Editors
Prof. Dr.-Ing. María del Carmen Durán-de-Bazúa
M. en A. I. QFB Landy Irene Ramírez-Burgos

Comité de apoyo / Supporting Committee

M.en C., Q.A. Rolando Salvador García-Gómez
Prof. Dr. Alfonso Durán Moreno

La presentación y contenido de los trabajos publicados son responsabilidad de los autores / Presentation and contents of presented papers are the sole resposibility of authors

# CONTENIDO/CONTENTS

Autoridades / Authorities 4

Comité organizador / Organizing Committee 5

Comité de apoyo / Support Committee 6

Agradecimientos / Acknowledgements 7

Presentación / Presentation 9

Programa de las mesas redondas / Round Tables Program 11

Resúmenes de las presentaciones / Presentations Abstracts 20

Índice de autores / Authors index 285

# Autoridades/Authorities

| | |
|---|---|
| Universidad Nacional Autónoma de México<br>National Autonomous University of Mexico | Dr. Juan Ramón de la Fuente<br>Rector |
| Facultad de Química<br>Faculty of Chemistry | Dr. Eduardo Bárzana-García<br>Director |
| Universidad de Guanajuato, Facultad de Química<br>University of Guanajuato, Faculty of Chemistry | Dr. J. Jesús García Soto<br>Director |
| Universidad de Agricultura, Recursos Forestales, Recursos Naturales Renovables de Viena<br>Universität Bodenkultur Wien | Exmo. Sr. Dr. Werner Druml<br>Embajador de Austria en México<br>Ambassador of Austria in Mexico |
| Universidad Veracruzana<br>Veracruzan University | Dr. Eryck Silva Hernández<br>Director, Instituto de Ciencias Básicas<br>Institute of Basic Sciences |
| Universidad Autónoma de San Luis Potosí | Dr. José de Jesús Negrete Sánchez<br>Director, Instituto de Metalurgia<br>Institute of Metalgia |
| Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM<br>Program for Master and Doctoral Studies in Chemical Sciences of the National Autonomous University of Mexico | Dr. Guillermo Delgado-Lamas<br>Coordinador<br>Coordinator |
| Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental<br>Program for Environmental Chemical Engineering and Chemistry | Profa. Dra. en Ing. María-del-Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa<br>Coordinadora Global<br>Global Coordinator |

# Comité Organizador / Organizing Committee

| | |
|---|---|
| Universidad de Guanajuato<br>Facultad de Química<br>University of Guanajuato<br>Faculty of Chemistry | Dra. Irene Cano<br>Profesora<br>Professor |
| Universidad de Agricultura, Recursos Forestales, Recursos Naturales Renovables de Viena<br>Universität Bodenkultur Wien | Dr. Rudolf Braun<br>Profesor<br>Professor |
| Universidad Veracruzana<br>Veracruzan University | Dr. Julio Alberto Solís-Fuentes<br>Profesor<br>Professor |
| Universidad Autónoma de San Luis Potosí<br>Autonomous University of San Luis Potosí | Dr. Jessica Viridiana García-Meza<br>Profesora<br>Professor |
| Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM<br>Program for Master and Doctoral Studies in Chemical Sciences of the National Autonomous University of Mexico | Dr. Guillermo Delgado-Lamas<br>Coordinador<br>Coordinator |
| Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM<br>Center for Atmospheric Sciences, UNAM | Dr. Telma G. Castro-Romero<br>Profesora<br>Professor |
| Instituto de Geografía, UNAM<br>Institute of Geography, UNAM | Dr. Silke Cram<br>Profesora<br>Professor |
| Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Facultad de Química, UNAM<br>Program for Environmental Chemical Engineering and Chemistry | Profa. Dra. en Ing. María-del-Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa<br>M. en A.I. Landy Irene Ramírez-Burgos<br>Sra. Irene Guadalupe González-Palacios<br>Secretariado<br>Secretariat |

# Comité de apoyo / Support Committee

| | |
|---|---|
| Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Facultad de Química, UNAM<br>Program for Environmental Chemical Engineering and Chemistry | M. en C. Rolando Salvador García-Gómez<br>M. en C. Marisela Bernal-González<br>Dr. Alfonso Durán-Moreno<br>Sr. Benjamín Ramírez Castillo<br>Sra. Otilia Cruz Marín |
| Facultad de Química, UNAM | Ing. Carlos Rodríguez Caldera<br>Sr. Filiberto Chávez Vargas<br>Lic. Mayra Villaseñor Obscura<br>D.I. Norma Castillo-Velázquez<br>Sr. Carlos Gil López<br>Lic. José Ruiz-Díaz |
| Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM | QFB Josefina Tenopala<br>Sra. Leticia Rosas-Esquivel<br>Sra. Rosa María Viñas-Solano |

# Agradecimientos / Acknowledgements

El Comité Organizador agradece a la Q. María Luisa Arias, Secretaria Técnica de Intercambio Académico para Facultades y Escuelas de la Secretaría General de la UNAM por su decidido apoyo para la realización del Mini-Simposium y sus cursos ya que gracias a ellos tenemos a nuestros visitantes nacionales y extranjeros con nosotros

The Organizing Committee acknowledges Mrs. Dipl.-Chem. María Luisa Arias, Technical Secretary Academic of the UNAM Exchange Office for Faculties and Schools, for her valuable support. Thanks to her the academic exchange activities for the pre-Symposium and the Symposium for our foreign participants were possible

También agradece a la Cámara Nacional de las Industrias Azucarera y Alcoholera, por su valioso apoyo para la transportación de la Profa. Dra. Marianela de los Ángeles Cordovés Herrera, del Instituto Cubano de Investigaciones para Derivados de la Caña de Azúcar, en la República de Cuba

We are also very thankful with the Mexican Chamber of the Sugarcane and Ethanol Industries, for the financial support to cover the transportation of Mrs. Prof. Marianela de los Ángeles Cordovés Herrera, from the Cuban Institute for the Research of Sugarcane Derivatives, Republic of Cuba

Asimismo agradece a la Facultad de Química de la UNAM su valioso apoyo logístico para la realización de los eventos pre-Simposium y el Simposium, en especial al Sr. Don Filiberto Chávez, quien siempre entusiasta nos apoyó en todas las tareas asociadas con el envío de correspondencia, en la transportación de los conferencistas, etc.

Finally, the Organizing Committee acknowledges the valuable support of the UNAM Faculty of Chemistry personnel. They made possible all the logistics of the academic events. We wish particularly acknowledge Mr. Filiberto Chávez, who with his usual enthusiasm supported all the tasks associated with correspondence, conferencists transportation, etc.

El Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental agradece a la ahora Semarnat, a la GTZ de Alemania, a PEMEX, al IMP, a la CNA, a la Cámara Nacional de las Industrias Azucarera y Alcoholera, a Universidades y otras entidades nacionales y del extranjero

The Program for Environmental Chemical Engineering and Chemistry acknowledges the now Semarnat, the German GTZ, Pemex, IMP, CAN, the National Chamber of the Sugarcane and Ethanol Industries, the Mexican and foreign Universities and other education, governmental, and services

que con su apoyo hicieron posible la creación y operación exitosa del Programa, así como la realización de este evento y de todos los eventos académicos organizados a lo largo de estos diez y siete años y que han permitido enriquecer la formación de numerosas generaciones de profesionales en la protección del ambiente

entities that with their support made possible the creation and successful operation of the Program, as well as the realization of this event and from all the previous events organized during these seventeen years that have allowed the formation and enrichment of numerous professionals dedicated to environmental protection

El Comité Organizador del Minisimposium

The Mini-Symposium Organizing Committee

# Presentación / Presentation

Ésta es la cuarta ocasión que los investigadores mexicanos que, desde 1989, forman parte del Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental de la Facultad de Química de la UNAM, en México, llevan a cabo este Minisimposium, cuyo objetivo es el de intercambiar ideas y avances de la química ambiental y de las aplicaciones de la ingeniería química ambiental en todos los ámbitos donde se tiene impacto de los contaminantes generados por el hombre en la biosfera (aire, agua, suelo y seres vivos)

El primero se realizó el 23 de junio de 1993 y reunió a los investigadores del Instituto de Ingeniería de la UNAM y a aquéllos que participaban en el PIQAyQA, invitando a personalidades de algunos países extranjeros a impartir conferencias magistrales. En el segundo, realizado el 17 de noviembre de 1995, se tuvo una participación más amplia, que incluyó a investigadores de todo el mundo

En la tercera versión del Mini-Simposium, se tomó la división en cuatro mesas de los Seminarios que ha organizado el personal del PIQAyQA antes de su creación oficial (desde 1985), una dirigida a los avances recientes de la química atmosférica en las megaciudades, especialmente, la de México en el marco del Programa MILAGRO; la segunda relacionada al estudio de la química del agua y sus aplicaciones para conservar este valioso recurso a través de su tratamiento; la tercera, dirigida a hacia el estudio de la contaminación de los suelos, principalmente por derivados de la industria química y petrolera con énfasis en los sistemas de remediación y la cuarta, dedicada a la estabilización de sustancias y residuos peligrosos, con énfasis en el reaprovechamiento de los materiales valiosos presentes en ellos

This is the fourth time that Mexican researchers, who since 1989 have belonged to the Program for Environmental Chemical Engineering and Chemistry of the UNAM Faculty (School) of Chemistry, have organized this Minisymposium with the objective of exchanging ideas and scientific and technological advances in both environmental chemistry and environmental chemical engineering in all the aspects that impact man and the biosphere (air, water, soil, and living organisms)

The first one was carried out in June 1993 and gathered researchers from the UNAM Institute of Engineering and those that are part of the PECEC, inviting personalities from some foreign countries to give magistral conferences. In the second one, carried out in November 1995, there was a wider participation, including researchers from all over the world

In the third version, the scheme of four Round Tables taken from the Seminars organized by PECEC personnel even before the official creation (since 1985), was retaken. One was directed towards the recent advances on atmospheric chemistry in megacities, such as Mexico City within the frame of the MILAGRO Program; the second one was related to water chemistry and its applications to preserve this valuable resource through its treatment, and further reuse; the third one deals with the study of soil pollution, mainly by compounds derived from the chemical and petroleum industries, emphasizing the use of remediation systems; and the fourth one was dedicated to the stabilization of hazardous substances and residues, with emphasis on the recycling of valuable materials present in them

Ahora, la nueva visión del Mini-Simposium está dirigida a enriquecer la formación de los profesionales interesados en la problemática ambiental, así como a fortalecer la interacción entre investigadores y académicos de entidades gubernamentales, de educación superior públicas y privadas y del sector productivo, quienes tendrán la oportunidad de interrelacionarse con sus colegas de México y el extranjero y de estrechar vínculos académicos y profesionales

Now, the new vision of the Mini-Symposium is directed to enrich the formation of the professionals interested in the environmental problems, as well as to strengthen the interaction among researchers and academic staff from governmental, higher education, and research entities, public and private ones, and colleagues from the productive sector, who will have the opportunity to interact with their colleagues in Mexico and abroad and to establish academic or professional links

Las contribuciones para las mesas redondas están presentadas en estas memorias, ya sea en forma de resúmenes "in extenso" o de resúmenes cortos y algunas se presentan de manera bilingüe, español-inglés, o en uno de los dos idiomas, dependiendo de los autores

The contributions for the round tables are presented in these proceedings either in the form of "in extenso" abstracts or in short abstracts, and some of them are presented in a bilingual form (Spanish-English), or only in one of them, depending upon the authors

Finalmente, manteniendo la misión del Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, que busca hermanar las tareas de colegas en todos los confines de nuestra nave espacial, el Planeta Tierra, para buscar una mejor calidad de vida para todos los que la habitamos, esperamos que su asistencia y participación a este Cuarto Minisimposium les haya permitido estrechar vínculos con colegas y restableciendo o creando amistades académicas valiosas y, al mismo tiempo, ver cristalizados sus esfuerzos en pro de nuestro ambiente

Finally, maintaining the mission of the Program for Environmental Chemical Engineering and Chemistry, one of the objectives of this Seminar was to keep fraternal links among the colleagues in all countries of our special ship, the Planet Earth, to look for better quality life for all creatures living in it, and we hope that your attendance and participation in this Fourth Mini-Symposium permitted all of you to strengthen your relationships either with former colleagues or creating new academic friendships, and at the same time, looking for better environmental conditions

Ciudad de México / Mexico City, Noviembre / November, 2006

Profa. Dra. en Ing. Carmen Durán-de-Bazúa

M. en A.I. Landy Irene Ramírez-Burgos

Secretariado del Cuarto Minisimposium Internacional /
Secretariat, Fourth International Minisimposium

# PROGRAMA / PROGRAM

| MIÉRCOLES 8/11/06 | WEDNESDAY 8/11/06 |
|---|---|
| 18:00-19:00 Registro de participantes<br>19:00-19:45 Ceremonia de Inauguración en el Auditorio E de la Facultad de Química (Ciudad Universitaria, México, D.F.)<br>19:45-21:00 Refrigerio de bienvenida | 18:00-19:00 Participants Registration<br>19:00-19:45 Opening Ceremony at the Auditorium "E", Faculty of Chemistry, University City, Mexico City.<br>19:45 -21:00 Welcome refreshments |

## PRESIDIUM DE LA CEREMONIA DE INAUGURACIÓN

## OPENING CEREMONY PRESIDIUM

Mrs. Dr. / Dra. Irma Rosas-Pérez, Directora del Programa Universitario del Medio Ambiente, UNAM / Director, University Environment Program, National Autonomous University of Mexico

Mrs. Dr. / Dra. Tiahoga Ruge Scheffer, en representación de la SEMARNAT, Coordinadora General del Centro de Educación y Capacitación para el Desarrollo Sustentable, CECADESU / in representation of the SEMARNAT authorities, General Coordinator of the CECADESU, Center for Education and Training for Sustainable Development

Prof. I.Q. Jorge Hernández-Velasco, P.E., en representación del Prof. Dr. Francisco Barnés-de-Castro, Ex-Director de la Facultad de Química, Ex-Rector de la UNAM / in representation of the Ex-Director of the Faculty of Chemistry, Ex–Rector of the National Autonomous University of Mexico

Prof. Dr. Reynaldo Sandoval-González, en representación del Prof. Dr. Eduardo Bárzana-García, Director, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México / in representation of the Director of the Faculty of Chemistry, National Autonomous University of Mexico

Mrs. Prof. Dr.-Ing. / Dra. Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa, Coordinadora Global, Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Facultad de Química, UNAM / Global Coordinator, Program of Environmental Chemical Engineering and Chemistry, Faculty of Chemistry, National Autonomous University of Mexico

## PROGRAMA / PROGRAM

### WEDNESDAY / MIÉRCOLES 08/11/06

19:00 Introductory words / Palabras de bienvenida. Mrs. Dr. / Dra. Irma Rosas-Pérez, Director, UNAM Environment Program / Directora, Programa Universitario de Medio Ambiente

19:10 The PECEC and its academic activities / El PIQAyQA y sus actividades académicas. Prof. Jorge Hernández-Velasco, in representation of the Director of the Faculty of Chemistry when the UNAM PECEC was created / en representación del Director de la Facultad de Química cuando se creó el PIQAyQA, UNAM

19:20 The PECEC and its education and training activities / El PIQAyQA y sus actividades de educación y entrenamiento. Mrs. Dr. / Dra. Tiahoga Ruge Scheffer, en representación de la SEMARNAT, Coordinadora General del Centro de Educación y Capacitación para el Desarrollo Sustentable, CECADESU / in representation of the SEMARNAT authorities, General Coordinator of the CECADESU, Center for Education and Training for Sustainable Development

19:30 Official opening of the IV International Minisymposium / Declaratoria inaugural del IV Minisimposium internacional. Prof. Reynaldo Sandoval-González, in representation of the Director of the Faculty of Chemistry / en representación del actual Director de la Facultad de Química, UNAM

19:45 Tour to the PECEC Laboratories / Visita a los laboratorios del PIQAyQA

20:00 Refreshments / Refrigerios

### THURSDAY / JUEVES 09/11/06

### ATMOSPHERE / ATMÓSFERA

08:00-09:00 Participants registration / Registro de participantes

09:00-14:00 Experts Round Table / Mesa Redonda de Expertos. Chairwoman / Moderadora: Mrs. Dr. / Dra. Telma Castro, Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM

9:00-10:00 Magistral conference / Conferencia Magistral. **Global dimension of the atmospheric processes / La dimensión global de los procesos atmosféricos.** Mrs. Prof. Dr. / Profa. Dra. María Amparo Martínez-Arroyo (CCA-UNAM).....22

10:00-10:30 *AT-01 Chemical characterization of ambient aerosols at T0 during the MILAGRO/MCMA-2006 field campaign using Aerosol Mass Spectrometry; comparison with the MCMA-2003 field campaign / Caracterización química de aerosoles atmosféricos durante la campaña MILAGRO/MCMA-2006 usando Espectrometría de Masas de Aerosoles; comparación con la campaña MCMA-2003*. Dara Salcedo (UAEM).....24

10:30-11:00 *AT-02 Regional transport of atmospheric pollutants / Transporte regional de contaminantes atmosféricos.* Gustavo Sosa (IMP)

11.00-11:30 Coffee Break / Receso para café

11:30-12:00 *AT-03 Challenges in the analysis of suspended particles and its application in environmental projects / Retos en la caracterización de partículas suspendidas y su aplicación en proyectos ambientales.* Salvador Blanco-Jiménez (CENICA-INE).....26

12:00-12:30 *AT-04 Air quality modeling as a tool for combustion equipments design under the concept of cleaner engineering / La modelación de la calidad del aire como herramienta para realizar diseños de equipos de combustión bajo el concepto de ingeniería más limpia*. José Luis López-Martínez (IMP), Carlos Mandujano-Mejía (IMP).....27

12:30-13:00 *AT-05 Emissions reduction through the efficient use of fuels using magnetic fields in the feeding systems of burners and boilers combustión chambers / Reducción de emisiones por el uso eficiente de combustibles mediante la aplicación de campos mágneticos en sistemas de alimentación a quemadores de calderas y calentadores a fuego directo*. Sergio Burgos-Godínez, Alfonso Fernández-de-la-Torre, José Antonio Ortiz-Ramírez, Fernando Barragán-Aroche, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.....38

13:00-14:00 Experts Round Table / Mesa Redonda de Expertos. Chairwoman / Moderadora: Mrs. Dr. / Dra. Telma Castro, Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM

14:00-14:30 Posters presentation / Exposición y presentación de carteles. Chairwoman / Moderadora: Mrs. Dr. / Dra. Telma Castro, Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM

14:30-16:00 Lunch break / Receso para comida

**SOIL AND SUBTERRANEAN WATER / SUELO Y AGUAS SUBTERRÁNEAS**

16:00-20:30 Experts Round Table / Mesa Redonda de Expertos. Chairwoman / Moderadora: Mrs. Dr. / Dra. Silke Cram, Instituto de Geografía, UNAM

16:00-16:20 *SS-01 Environmental hydrogeochemistry of a mine tailings dam / Hidrogeoquímica ambiental en una presa de jales: Generación de drenajes ácidos*. Liliana Lizárraga-Mendiola, María-del-Refugio González-Sandoval, María-del-Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa PIQAyQA, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.....48

16:20-16:40 *SS-02 Anthracene degradation in a contaminated model soil by ozonation / Degradación de antraceno por ozonación en un suelo modelo contaminado*. Tatyana Poznyak[1], Miriam Gómez[1], Alejandro García[2], Isaac Chairez[2], Alexander

Poznyak[2]. [1]Superior School of Chemical Engineering, National Polytechnic Institute of Mexico (ESIQIE-IPN), [2]Department of Automatic Control, CINVESTAV-IPN……..54

16:40-17:40 Magistral conference / Conferencia Magistral. **Simulation of the pollution of the Puentecillas de Guanajuato aquifer** / **Simulación de la contaminación del acuífero de Puentecillas de Guanajuato.** Mrs. Prof. Dr. / Profa. Dra. Irene Cano-Rodríguez, Universidad de Guanajuato.....64

17:40-18:00 *SS-03 Coffee pulp soil pollution: Validation of liquids chromatograph methodology for caffein quantification / Contaminación de suelos por pulpa de café: desarrollo y validación de una metodología por cromatografía de líquidos para la cuantificación de cafeína*. Alcalá-S., Erandi, Durán-Domínguez, María del Carmen, Bernal-González, Marisela. Laboratorio de Tecnologías más Limpias del Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Facultad de Química, UNAM.....70

18:00-18:20 *SS-04 Recycling of soil polluting residues: Biodegradable chitin sponge from shrimp wastes / Revalorización de residuos que contaminan los suelos: Esponja de quitina biodegradable a partir de residuos de camarón*. Ronny Flores[1], Keiko Shirai[2], Carmen Durán-de-Bazúa[1]. [1]Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, [2]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.....74

18:20-18:40 *SS-05 Shrimp residues assessment: Sea bass feelots tests (Centopomus undecimalis) using pigmented fish oil / Revalorización de residuos de camarón: Pruebas con robalos (Centopomus undecimalis) usando aceite de pescado pigmentado*. Mauricio Gutiérrez-Cabello[1], Adolfo Sánchez-Zamora[2], Gabriela Gaxiola-Cortés[2], Luis Chel-Guerrero[3], Rolando S. García-Gómez[1], María del Carmen Durán-de-Bazúa[1]. [1]Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental. Facultad de Química, UNAM. [2]Unidad Multidisciplinaria de Investigación y Docencia, Facultad de Ciencias, UNAM. Sisal, Hunucmá, Yucatán, México. [3]Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Yucatán. Mérida, Yucatán, México.....80

18:40-19:00 Coffee break / Receso para café

19:00-19:20 *SS-06 Carotenoproteins extraction from shrimp wastes using edible oils / Extracción de carotenoproteínas del cefalotórax del camarón con aceites comestibles*. Liliana Torres-Aguirre, Ronny Flores-Ortega, María del Carmen Durán-de-Bazúa. Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental. Facultad de Química, UNAM.....88

19:20-19:40 *SS-07 Ecotoxicological evaluation of compost obtained from vegetable wastes of artifical wetlands and primary sludges in a laboratory scale / Evaluación ecotoxicológica de composta producida con residuos vegetales de humedales*

*artificiales y lodos primarios a escala de laboratorio.* Nadja Aquarimantima Gaitán-Zamora, María del Carmen Durán de Bazúa, PIQAyQA, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.....93

19:40-20:00 *SS-08 Comparison among different biological remediation techniques in Tabasco soils contaminated by hydrocarbons / Comparación de técnicas de saneamiento biológico en un suelo de Tabasco contaminado con hidrocarburos*. Dulce Oliva Leyva-Cardoso*, Rosario Iturbe-Argüelles, María Neftalí Rojas-Valencia. Instituto de Ingeniería, UNAM, Coordinación de Ingeniería Ambiental, Grupo Saneamiento de suelos y acuíferos. Edificio 5, Circuito Escolar S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México D.F., México.....105

20:00-20:30 Posters presentation / Exposición y presentación de carteles. Chairwoman / Moderadora: Mrs. Dr. / Dra. Silke Cram, Instituto de Geografía, UNAM

**FRIDAY / VIERNES 10/11/06**

**WATER AND WASTEWATER / AGUA y AGUAS RESIDUALES**

08:00-14:30 Experts Round Table / Mesa Redonda de Expertos. Chairwoman / Moderadora: Mrs. Dr. / Dra. Marianela Cordovés, ICIDCA, Cuba

8:00-8:20 *AQ-01 Design, construction, and evaluation of a small scale solar parabolic system to purify drinking water / Diseño, construcción y evaluación operacional a pequeña escala de un potabilizador solar parabólico para agua*. Edgar Castillo-M., René Fernando Cuestas-Sguerra, Iván René Rincón-Acelas, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.....114

8:20-8:40 *AQ-02 Nitrification and denitrification of spend amines solutions from sweetening natural gas plants / Nitrificación y desnitrificación de aminas gastadas reales provenientes de procesos de endulzamiento de gas natural*. Ricardo Iván Macías-Ontiveros, Alfonso Durán-Moreno. PIQAyQA, Facultad de Química, UNAM...121

8:40-9:00 *AQ-03 Modified model for solid extraction (MMSE) to follow-up surface waters pollution / Modelo modificado de extracción en fase sólida (MMEFS) para el seguimiento de la contaminación aguas superficiales*. Marisela Bernal-González, Carmen Durán-de-Bazúa. Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental (PIQAyQA), Facultad de Química, UNAM.....128

9:00-9:20 *AQ-04 Organic matter removal in a prototype horizontal flow artificial wetland / Remoción de materia orgánica en un humedal artificial de flujo horizontal a escala prototipo.* S. L. García-Arreola, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM.....136

9:20-9:40 *AQ-05 Nitrogen species removal in vertical artificial wetlands at laboratory scale / Remoción de especies de nitrógeno en humedales artificiales de flujo vertical a escala de laboratorio*. Thalía Huanosta-Gutiérrez, María-del-Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa, Alejandro Guido-Zárate. Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Facultad de Química, UNAM.....143

9:40-10:00 *AQ-06 Tratamiento de una solución sintética mediante el uso de celdas electroquímicas*. E. Isarain Chávez Guerrero, Ricardo Iván Macías Ontiveros, Alfonso Durán Moreno. Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Facultad de Química, UNAM.....149

10.00-10:30 Coffee break / Receso para café

10:30-11:30 Magistral Conference / Conferencia Magistral. **Global recycling of wastewaters from the ethyl alcohol production / Aprovechamiento integral de los efluentes residuales de la producción de alcohol etílico.** Mrs. Dr. / Dra. Marianela Cordovés, ICIDCA, Cuba.....156

11:30-12:15 *AQ-07 Recovery of strategic metallic elements of high commercial value from industrial effluents / Recobro de elementos metálicos estratégicos, de alto nivel comercial en efluentes industriales*. Eduardo Rodríguez de San Miguel-Guerrero, Facultad de Química, UNAM.....162

12:15-12:35 *AQ-08 Kinetic study for phenol biodegradation and intermediary metabolites production using adapted aerobic granules / Estudio cinético de la biodegradación de fenol y la producción de metabolitos intermediarios por gránulos aerobios aclimatados.* Claudia I. Calvario-Rivera, Violeta Valera-Damián, Julio Waissman-Vilanova[2], Gabriela Vázquez-Rodríguez. CIQ-UAEH, Pachuca Hgo., México, [2]CITIS-UAEH, Pachuca Hgo., México.....163

12:35-12:55 *AQ-09* ***Aerobic treatment at lab scale of tequila vinasses anaerobically pre-treated: Reduction of pollution parameters*** */ Tratamiento aerobio a nivel laboratorio de vinazas tequileras pre-tratadas anaerobiamente: Reducción de parámetros de contaminación*. Salvador A. Sánchez-Tovar, María del Refugio González-Sandoval-de-Sánchez-Tovar, Carmen Durán-de-Bazúa, Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Facultad de Química, UNAM.....170

12:55-13:40 *AQ-10 Wastewaters treatment: An opportunity source / Tratamiento de aguas residuales: Una fuente de oportunidades*. Mrs. Prof. Dr.-Ing. / Dra. María-del-Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa, Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Facultad de Química, UNAM.....176

13:40-14:00 *AQ-11 Reutilización del agua en una industria minera / Water reuse in the mining industry*. Luis Alberto Pacheco-Gutiérrez, María del Carmen Durán-Domínguez-

de-Bazúa. Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.....186

14:00-14:30 Posters presentation / Exposición y presentación de carteles. Chairwoman / Moderadora: Mrs. Dr. / Dra. Marianela Cordovés, ICIDCA, Cuba

14:30-16:00 Lunch break / Receso para comida

**HAZARDOUS SUBSTANCES AND RESIDUES / SUBSTANCIAS Y RESIDUOS PELIGROSOS**

16:00-18:00 Experts Round Table / Mesa Redonda de Expertos. Chairman / Moderador: Prof. Dr. Julio Alberto Solís-Fuentes, UV, Xalapa

16:00-16:10 *SyRP-01* E*valuation of one alternative of phytoextraction of aluminum present on potability sludge/ Evaluación de una alternativa de fitoextracción del aluminio presente en lodos de potabilizació*n. Amalia Panizza-de-León[1], Alejandro Aldama-Ojeda[2], Carmen Durán-de-Bazúa[1], Alicia Chacalo-Hilu[3], Mabel Vaca-Mier[4]. [1]PIQAyQA, UNAM. [2]Depto. Sistemas, UAM-A. [3]Depto de Energía, UAM-A. [4]Programa de Posgrado en Ciencias e Ingeniería Ambientales, UAM-A.....206

16:10-16:20 *SyRP-02 Sugarcane processing pollution problems: Substitution of Pb compounds during clarification procedures / Problemas de contaminación en el proceso de la caña de azúcar: Substitución de compuestos de Pb durante los procedimientos de clarificación*. Laura Rocío Espinosa-Cervantes, María-del-Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa, Landy Irene Ramírez-Burgos. Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.....215

16:20-16:30 *SyRP-03 Sweetenings as hazardous substances: Biological effect of the addition of sucrose, fructose, aspartame, and sucralose given to laboratory rats in the drinking water / Los edulcorantes como sustancias peligrosas: Efecto biológico de la adición de sacarosa, fructosa, aspartame y sucralosa suministradas a ratas de laboratorio en el agua de beber*. Claudia Martínez-Tinajero[1], Esteban González-Filomeno[1], Rolando S. García-Gómez[1], Fernando Constantino-Casas[2], Carmen Durán-de-Bazúa[1]. [1]Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM, [2]Departamento de Patología de la Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia (FMVZ), UNAM. Coyoacán, 04510 México D. F.....222

16:30-16:40 *SyRP-04 Acid drainage from hazardous wastes of the mining industry / Drenaje ácido de minas en residuos peligrosos de la industria minera*. María-del-Refugio González-Sandoval, María-del-Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa, Liliana Lizárraga-Mendiola, Luis Alberto Pacheco-Gutiérrez. Programa de Ingeniería

Química Ambiental y de Química Ambiental, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.....228

16:40-16:50 *SyRP-05 Analysis and treatment of hazardous wastes in a laboratory / Caracterización y tratamiento de residuos peligrosos en el laboratorio.* González-Sandoval María-del-Refugio, Durán-Domínguez-de-Bazúa María-del-Carmen Ríos-Vázquez Juan Luis, Guido-Martínez José Alberto, Ramírez-Burgos Landy Irene Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.....235

16:50-17:00 *SyRP-06 Effect of the mesophilic and thermophilic anaerobic degradation in the stabilization of the biological sludge with high content of pathogen microorganisms / Efecto de la digestión anaerobia mesofílica y termofílica en la estabilización de lodos biológicos con alto contenido de microorganismos patógenos*, J. A. Rendón [(a)], J. M. Méndez [(a)], I.J. Espinosa [(b)]. [(a)] División de Estudios de Posgrado e Investigación. [(b)]Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Orizaba…….244

17:00-17:10 *SyRP-07 Removal of chromium (VI) in solutión by the Paecilomyces sp fungal biomass / Remoción de cromo (VI) en solución por la biomasa celular del hongo Paecilomyces sp*. Diana Alvarado-Hernández, Marcela Cecilia Briones-Martín-del-Campo, Juan F. Cárdenas-González, Conrado Gutiérrez-Gutiérrez, Ma. Guadalupe Moctezuma, *Ismael Acosta-Rodríguez. CIEP. Facultad de Ciencias Químicas. UASLP.....256

17:10-17:20 *SyRP-08 Environmental Impact of the activities from the mining industry /Impacto Ambiental de las actividades de la industria minero-metalúrgica.* Alvarado-Ramírez I. Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.....265

17:20-17:30 *SyRP-09 Study of hazardous waste management in a third level hospital / Estudio del manejo de residuos peligrosos en un hospital de tercer nivel*. Óscar S. Araiza-Bolaños. Facultad de Ingeniería de la UNAM, 04510 México D.F.....269

17:30-18:00 Posters presentation / Exposición y presentación de carteles. Chairman / Moderador: Prof. Dr. Julio Alberto Solís-Fuentes, UV, Xalapa

18:00-19:00 Magistral Conference / Conferencia magistral. **Mine wastes, complex wastes / Desechos mineros, desechos complejos.** Mrs. Prof. Dr. / Profa. Dra. Jessica Viridiana García-Meza, Instituto de Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.....275

19:00-19:30 Awards Ceremony for the Best Minisymposium Posters / Ceremonia de Premiación de los mejores carteles del Minisimposium

19:30-21:00 Closing Ceremony / Ceremonia de clausura

| **VIERNES 10/11/06** | **FRIDAY 10/11/06** |
|---|---|
| 19:30-20:00 Ceremonia de Clausura en el Auditorio E de la Facultad de Química (Ciudad Universitaria, México, D.F.) | 19:30-20:00 Closing Ceremony at the Auditorium "E", Faculty of Chemistry, Ciudad Universitaria, Mexico City. |
| 20:00-21:00 Refrigerio de despedida | 20:00-21:00 Farewell Refreshments |

**PRESIDIUM DE LA CEREMONIA DE CLAUSURA**

**CLOSING CEREMONY PRESIDIUM**

Prof. Dr. Reynaldo Sandoval-González, representante del Director de la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México / representing the Director, Faculty of Chemistry, National Autonomous University of Mexico

Prof. Jorge Hernández-Velasco, representante del Ex-Director de la Facultad de Química, Ex-Rector de la Universidad Nacional Autónoma de México / representing the Ex-Director, Faculty of Chemistry, Ex–Rector of the National Autonomous University of Mexico

Dra./Mrs. Dr. Irma Rosas-Pérez, Director/a del Programa Universitario del Medio Ambiente, Universidad Nacional Autónoma de México / University Environment Program, National Autonomous University of Mexico

Profa. Dra. en Ing. / Mrs. Prof. Dr.-Ing. Carmen Durán-de-Bazúa, Coordinadora Global del Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental de la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México / PECEC Global Coordinator, Faculty of Chemistry, National Autonomous University of Mexico

| **SÁBADO 11/11/06** | **SATURDAY 11/11/06** |
|---|---|
| 09:00-22:00 Actividades culturales en la UNAM (Ciudad Universitaria, México, D.F. y otras instalaciones universitarias)<br><br>Ver Cartelera de la Dirección General de Difusión Cultural de la UNAM: http://difusion.cultural.unam.mx | 09:00-22:00 Cultural activities at UNAM (University City and other university installations)<br><br>See “Cartelera” from the UNAM General Direction of Cultural Difusion: http://difusion.cultural.unam.mx |

# In extenso abstracts

# Resúmenes in extenso

# ATMOSPHERE

# ATMÓSFERA

***AT-CM***

# THE GLOBAL DIMENSION OF ATMOSPHERICAL PROCESS

# LA DIMENSION GLOBAL DE LOS PROCESOS ATMOSFÉRICOS

**María Amparo MARTÍNEZ-ARROYO**

Grupo de Aerosoles Atmosféricos
Centro de Ciencias de la Atmósfera-UNAM
marroyo@servidor.unam.mx

**Resumen**

En esta presentación se ubican los procesos de contaminación, circulación y remoción de contaminantes en un contexto global que abarca los procesos planetarios de flujo de materia y energía. Se analiza la evolución del conocimiento que ha conducido a un enfoque sistémico, las ventajas y limitaciones de éste. Con base en los ejemplos de procesos como el cambio climático y el deterioro ambiental, se plantea la necesidad de desarrollar nuevos enfoques y prácticas en la ciencia. Por último se hace una reflexión sobre las capacidades actuales de la ciencia ante problemas globales y el papel de los científicos.

**Guión de la conferencia:**

LA DIMENSIÓN GLOBAL DE LOS PROCESOS ATMOSFÉRICOS*

1. Como llegamos al Sistema Tierra
   - Del mecanicismo a los sistemas complejos. Newton, Lavoisier, Bohr, Einstein, Von Bertalanfy, GAIA
   - Escalas espaciales y temporales
   - Conceptos y métodos para un enfoque de investigación global
   - Ciclos biogeoquímicos

2. La atmósfera en el sistema Tierra
   - El papel de la atmósfera en el desarrollo del planeta y de la vida
   - Estructura y composición de la atmósfera
   - Circulación atmosférica, características y consecuencias
   - Interacciones océano/atmósfera

3. Procesos atmosféricos y contaminación
   - Auto depuración. Del *aer* al *aether* o viceversa
   - Contaminación, nubes y aerosoles
   - Interacciones atmósfera/biosfera
   - La importancia de los pequeños: Gases de efecto invernadero

4. La Ciencia que viene
   - Enfoque integral y manejo de incertidumbre
   - Mecanismos anticipatorios (del almacenamiento de granos al protocolo de Kyoto)
   - El saber y el poder

***AT-01***

# Chemical characterization of ambient aerosols at T0 during the MILAGRO/MCMA-2006 field campaign using Aerosol Mass Spectrometry; comparison with the MCMA-2003 field campaign

# Caracterización química de aerosoles atmosféricos durante la campaña MILAGRO/MCMA-2006 usando Espectrometría de Masas de Aerosoles; comparación con la campaña MCMA-2003

**Dara SALCEDO**
*Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos*
Allison C. Aiken, Katja Dzepina, J. Alex Huffman, Kenneth Docherty, Ingrid Ulbrich, Michael Cubison, Peter F. DeCarlo, Jose L. Jiménez, *University of Colorado*
Timothy B. Onasch, Doug Worsnop, Manjula R. Canagaratna, John T. Jayne, Charles E. Kolb, *Aerodyne Research, Inc.*
Qi Zhang, *University of Colorado (now at SUNY)*
Phil Mortimer, *Aerodyne Research, Inc. (now at John Hopkins University)*
Luisa T. Molina, *MIT and Molina Center on Energy and Environment, San Diego*
Mario J. Molina, *MIT (now at Department of Chemistry and Biochemistry, UCSD)*

**RESUMEN**
Durante la campaña "Mexico City Metropolitan Area 2003" (MCMA-2003), se utilizó un espectrómetro de masas de aerosoles de cuadrupolo (Q-AMS, por sus siglas en inglés) de Aerodyne desde el 3 de abril hasta el 4 de mayo de 2003. Desde el 1º hasta el 31 de marzo, se utilizó un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo de alta resolución (HR-ToF-AMS, por sus siglas en inglés) en el supersitio T0, ubicado en el Instituto Mexicano del Petróleo durante la campaña MILAGRO/MCMA-2006. Se presentarán los resultados de ambas mediciones (series de tiempo y distribuciones de tamaño de la masa total y especiada del aerosol no refractario menor a 1 micra) y se discutirán las similitudes y diferencias observadas en función de la posición de ambos sitios y las fuentes locales a su alrededor. El HR-ToF-AMS tiene la ventaja de una alta resolución en masa, lo cual permite la separación de fragmentos con diferente composición elemental. Esta ventaja, se usará cualitativamente para determinar la presencia de componentes tóxicos como hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) y plomo.

***AT-01***

# Chemical characterization of ambient aerosols at T0 during the MILAGRO/MCMA-2006 field campaign using Aerosol Mass Spectrometry; comparison with the MCMA-2003 field campaign

# Caracterización química de aerosoles atmosféricos durante la campaña MILAGRO/MCMA-2006 usando Espectrometría de Masas de Aerosoles; comparación con la campaña MCMA-2003

**Dara SALCEDO**
*Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos*
Allison C. Aiken, Katja Dzepina, J. Alex Huffman, Kenneth Docherty, Ingrid Ulbrich, Michael Cubison, Peter F. DeCarlo, Jose L. Jiménez, *University of Colorado*
Timothy B. Onasch, Doug Worsnop, Manjula R. Canagaratna, John T. Jayne, Charles E. Kolb, *Aerodyne Research, Inc.*
Qi Zhang, *University of Colorado (now at SUNY)*
Phil Mortimer, *Aerodyne Research, Inc. (now at John Hopkins University)*
Luisa T. Molina, *MIT and Molina Center on Energy and Environment, San Diego*
Mario J. Molina, *MIT (now at Department of Chemistry and Biochemistry, UCSD)*

## ABSTRACT

A Quadrupole-based Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (Q-AMS) was deployed at the CENICA Supersite during the Mexico City Metropolitan Area 2003 (MCMA-2003) field study from April 3 to May 4, 2003. From March 1 to 31, 2006, a High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS) was deployed at the Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), "T0" Supersite, during the MILAGRO campaign in the MCMA (also as part of the MCMA-2006 campaign). Observed time trends and size distributions of non-refractory total aerosol mass as well as speciated aerosol mass at IMP during the MILAGRO field campaign will be presented and compared with the MCMA-2003 data. Differences between the two datasets will be discussed in terms of the different locations of the sites and sources near the sites. The HR-ToF-AMS has the advantage of a high m/z resolution, which allows the separation of fragments with different elemental compositions. This capability, will be used to quantitatively determine the presence of toxic aerosol components such as PAHs and lead.

*AT-03*

# Challenges in the analysis of suspended particles and its application in environmental projects

# Retos en la caracterización de partículas suspendidas y su aplicación en proyectos ambientales

**Salvador BLANCO-JIMÉNEZ**

CENICA-INE
sbalnco@ine.gob.mx

**RESUMEN**

En esta presentación se pretende, con casos de estudios concretos, la descripción de análisis químicos implicados en la caracterización de las partículas, el análisis de la información e interpretación de resultados. Estos casos abordarán ejemplos a preguntas que se le han planteado al CENICA tanto en zonas urbanas como en áreas naturales o rurales. Así mismo se plantearán aquellos retos a resolver sobre el muestreo y la exposición de las personas a este contaminante.

***AT-04***

# Air quality modeling as a tool for combustión equipments design under the concept of cleaner engineering

# La modelación de la calidad del aire como herramienta para realizar diseños de equipos de combustión bajo el concepto de ingeniería más limpia

**José Luis LÓPEZ-MARTÍNEZ, Carlos MANDUJANO-MEJÍA**
**Instituto Mexicano del Petróleo**
**Eje Central Lázaro Cárdenas # 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, 07730 México D.F.**
**Correo-e (E-mail): jlopezm@imp.mx**

**RESUMEN**

El uso de la modelación de la calidad del aire es una herramienta que es muy útil para desarrollar estudios de análisis de estrategias para el control y reducción del impacto de las emisiones en fuentes fijas; la cual se puede aplicar para evaluar escenarios sintéticos de emisión de contaminantes y conocer su efecto en el aire ambiente sin tener que hacer los cambios de manera real y por ende no resultan onerosos. De esta manera se puede conocer y dar prioridad a las estrategias que mayor beneficio se estimen por medio de modelos matemáticos, de esta manera se genera información muy útil para generar estudios de factibilidad, desarrollar un ante-proyecto de inversión y toma de decisiones. En este trabajo se presentan las experiencias obtenidas al utilizar el modelo de dispersión ***AERMOD*** el cual fue desarrollado por la Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos (**US-EPA**) y la Sociedad Meteorológica Americana (**AMS**), y que fue acoplado a un procesador meteorológico, que incluye la parametrización de la turbulencia atmosférica obtenida en regiones del País y se ha aplicado en diversos estudios donde se ha verificado su desempeño. En este trabajo se presenta la aplicación de la metodología para evaluar las 5 estrategias de reducción de impacto ambiental, que se aplicaron a fuentes fijas (1.- cambios en la mezcla combustible, 2.- aumento en la altura de chimenea, 3.- aumento en la velocidad de los gases de salida, 4.- desarrollo de chimenea común y 5.- evaluación de sistema de control de emisiones). Se recopiló la información de la tasa de emisión de $SO_2$ de todas las fuentes fijas, además se realizaron monitoreos atmosféricos de la concentración del $SO_2$ en el aire ambiente en diferentes sitios, así como de las condiciones meteorológicas existentes. Con la información medida se generó un escenario base de emisión y de calidad del aire, el cual sirvió para verificar los resultados generados por medio de la modelación de la calidad del aire. Una vez verificado el desempeño del modelo, se definieron los escenarios de emisión (estrategias de reducción) que serán evaluadas. Estas medidas se agrupan en dos categorías, medidas a mediano y largo plazo. Con toda la información medida y recopilada se construyó el caso de simulación para el escenario base y se modificó de acuerdo a los escenarios analizados. En todos los casos se comparó el escenario actual con el escenario sintético y se obtuvo un parámetro que calificaba el impacto en el medio ambiente de dicho escenario. De esta forma se jerarquizaron las estrategias, las cuales posteriormente fueron evaluadas desde el punto de vista de factibilidad técnica y económica.

## Introducción

Con el propósito de ampliar el uso de los modelos de dispersión de contaminantes en la atmósfera, en este trabajo se presenta la modelación de la Calidad del Aire como una herramienta útil para desarrollar el análisis de estrategias para la reducción del impacto de las emisiones provenientes de las fuentes fijas (ver Figura 1). El uso de modelos permite evaluar escenarios sintéticos de emisión de contaminantes y evaluar su efecto en el aire ambiente, sin tener que hacer los cambios de manera real y por ende no resultan onerosos.

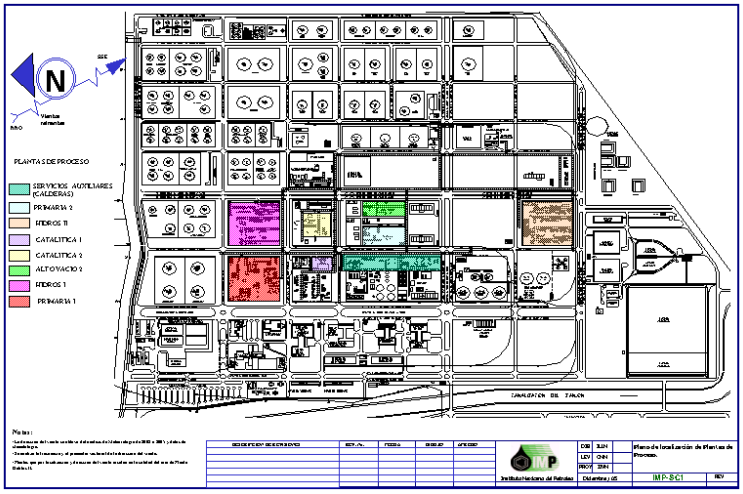



Figura 1. Distribución espacial de las fuentes fijas

El modelo de dispersión A**ERMOD** fue desarrollado por la Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos (**US-EPA**) y la Sociedad Meteorológica Americana (**AMS**), incluye en sus algoritmos de calculo los avances más recientes en materia de dinámica atmosférica y transporte de contaminantes, además de que incorpora la turbulencia atmosférica en el cálculo de la difusión lateral, avances que le otorgan grandes ventajas en la representación del fenómeno de la dispersión atmosférica de contaminantes (ver Figura 2).

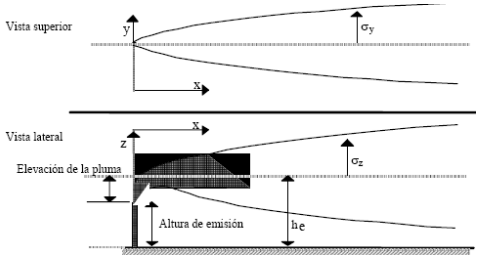



Figura 2. Efecto de la difusión lateral sobre el transporte atmosférico

Estos algoritmos de calculo emplean la teoría de similaridad, que es una forma de caracterizar la atmósfera, que toma en cuenta el fenómeno de la turbulencia atmosférica. La forma de caracterizar la atmósfera ha cambiando con el tiempo, debido a los avances en las teorías de la dinámica y turbulencia atmosférica, así como por los desarrollos tecnológicos en el área de

sensores más sensibles, con los que se pueden hacer mediciones de alta frecuencia y confiables. El uso y conocimiento de la micrometeorología, así como de la teoría de similaridad han revolucionado la forma de caracterizar a la atmósfera y estas consideraciones son incluidas en los algoritmos de calculo del modelo **AERMOD.**. La versión utilizada de **AERMOD** incluye la parametrización de la turbulencia atmosférica obtenida en regiones del país, la cual se ha aplicado en diversos estudios donde se ha verificado su desempeño.

La información meteorológica necesaria para correr el modelo **AERMOD** consiste en: flujo de calor sensible, velocidad de fricción en la superficie (u*), velocidad de escala convectiva (w*), gradiente de temperatura potencial en la vertical, altura de la capa límite por efectos mecánicos (Zimc), altura de la capa límite por efectos convectivos (Zic), Longitud de Monin-Obukhov, rugosidad de la superficie, relación de Bowen, albedo, velocidad y dirección del viento, altura de medición de la velocidad del viento, temperatura ambiente y altura de medición de la temperatura. El modelo **AERMOD** requiere información micrometeorológica para caracterizar la atmósfera: a) la velocidad de fricción la cual representa el transporte del flujo turbulento de momento horizontal en la vertical, generado por la fricción que existe entre el viento y la rugosidad de la superficie de la Tierra. b) La velocidad convectiva que es una medida de la intensidad y amplitud espacial del transporte vertical debido a la turbulencia atmosférica generada por la convección natural de las masas de aire, resultado del calentamiento de la superficie terrestre por la insolación. c) La longitud de Monin-Obukhov es un parámetro micrometeorológico que permite definir el tipo régimen turbulento reinante en la atmósfera (convectivo o mecánico).

El ***AERMOD*** incluye el estado actual del conocimiento en materia de dinámica atmosférica, dispersión de contaminantes y el fenómeno de la turbulencia atmosférica en sus algoritmos de cálculo. En los algoritmos se incluyen avances más recientes en materia de dinámica atmosférica y transporte de contaminantes, además incorpora la turbulencia atmosférica en el cálculo de la difusión lateral. Avances que le otorgan grandes ventajas en la representación del fenómeno de la dispersión atmosférica de contaminantes. Las estrategias evaluadas se agrupan en dos categorías, mediano y largo plazo. Para realizar las simulaciones de calidad del aire se recabó información de la topografía y parámetros geofísicos de la región, además de información de las fuentes fijas y la información meteorológica

**Metodología (desarrollo del trabajo)**

Para el desarrollo del trabajo se recopiló la información de las fuentes fijas, la cual incluye: distribución espacial de las fuentes fijas, diámetro y altura de chimeneas, velocidad, temperatura y tasa de emisión de $SO_2$. También se realizaron monitoreos atmosféricos de la concentración del $SO_2$ en el aire ambiente en diferentes sitios. Cabe hacer mención que se realizó un análisis de las principales fuentes de emisión (ver Figura 3), ya que sobre esos equipos se aplicarían las estrategias de reducción de impacto de emisiones.

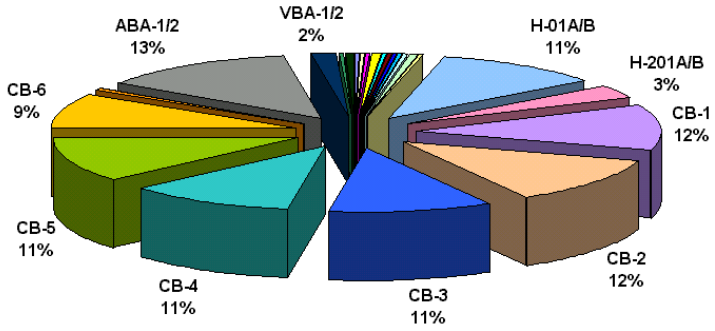



Figura 3. Distribución de las plantas proceso y equipos de combustión de mayor tasa de emisión de bióxido de azufre han tenido en el periodo del 2002 a 2005

La información meteorológica fue medida en forma paralela al seguimiento atmosférico de contaminantes, los parámetros meteorológicos medidos fueron: Velocidad y dirección del viento, temperatura y humedad ambiente, presión atmosférica, radiación solar y turbulencia atmosférica. También se recopiló información de la topografía y parámetros geofísicos de la región (albedo, rugosidad y tipo de suelo), información que es requerida para realizar las simulaciones de calidad del aire por medio del modelo AERMOD (ver Figura 4).

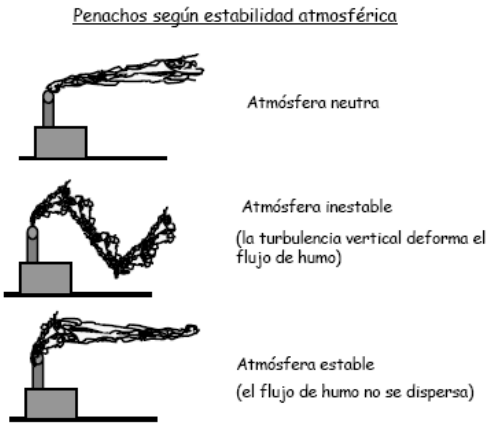



Figura 4. Interacción de la pluma de emisión y la dinámica atmosférica que afectan el transporte de contaminantes en la atmósfera

Con la información medida y recopilada se realizó la modelación de calidad del aire para el escenario base, los resultados de la simulación de la dispersión atmosférica de $SO_2$ se comparó con las concentraciones medidas de $SO_2$ en el aire ambiente, con el objeto de verificar los resultados generados por medio de la modelación de la calidad del aire. Una vez verificado el desempeño del modelo, se definieron los escenarios de emisión (estrategias de reducción) que serán evaluadas. Las cinco estrategias para la reducción del impacto ambiental de las emisiones en fuentes fijas son:

1.- Cambios en la mezcla combustible (mezclas gas – líquido y líquido - líquido).
2.- Aumento en la altura de chimenea (aumento de 3 a 21 metros).

3.- Aumento en la velocidad de los gases de salida (aumento a la velocidad actual de 1 a 14 m/s).
4.- Desarrollo de chimenea común.
5.- Evaluación de sistema de control de emisiones.

Cabe hacer mención que para la evaluación de las diferentes mezclas de combustibles, se consideró la reacción estequiométrica de combustión completa, tomando en cuenta el siguiente contenido de azufre en los combustibles; el combustóleo de 4.0 %; del gas 0.0% y del diesel de 0.05%, valores reportados por la Secretaría de Energía. El objetivo de aumentar la altura efectiva de emisión es que exista una mejora en la dispersión de contaminantes en la atmósfera, dando como resultado una menor concentración de $SO_2$ a nivel de superficie. Se consideró la misma tasa de emisión y características de los gases de salida para los principales equipos de combustión, solamente variando la altura de la chimenea (ver Figura 5).

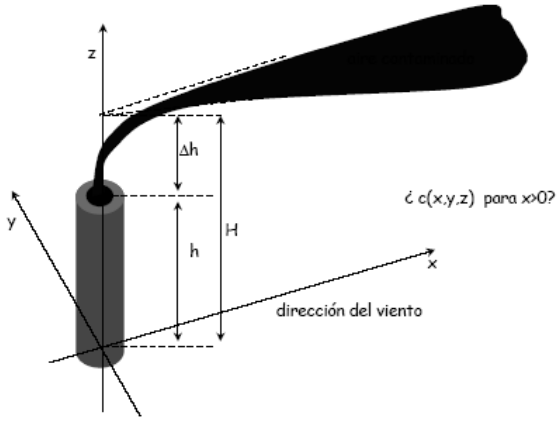



Figura 5. Incremento en la altura de la chimenea para favorecer la dispersión de contaminantes y disminuir la concentración de la emisión sobre la superficie

Por lo que respecta al incremento de la velocidad de los gases de salida de chimenea el objetivo es aumentar el tiro (momentum inicial de los gases), incrementado de esta forma también la altura efectiva de emisión, incrementando de esta forma la dispersión atmosférica y disminuyendo la concentración que llega a la superficie (ver Figura 6).

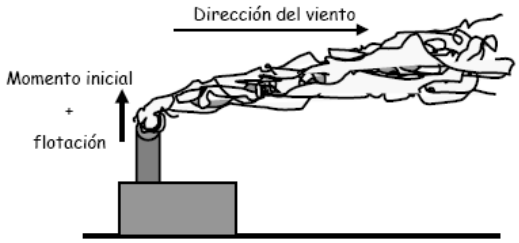



Figura 6. Efecto del momentum inicial y de la flotabilidad de los gases de salida para el transporte y dispersión de emisiones contaminantes

Para evaluar la alternativa de implementar un ducto común de chimenea, la cual canalizará las emisiones de los principales equipos de combustión, se considera que por la chimenea común se enviará el equivalente a la suma de las emisiones normales de los principales equipos de combustión.

La alternativa de instalar en los principales equipos de combustión sistemas de control de emisiones para reducir las emisiones considera sistemas de control de tipo seco y húmedo, los cuales se implementarán en forma gradual en los equipos de combustión. De acuerdo a la literatura los equipos de control de emisiones de $SO_2$, los sistemas secos tienen una eficiencia de remoción del orden de 50 a 60% para absorbentes a base calcio. Estos equipos tienen una caída de la velocidad de los gases de salida de 2 m/s así como una disminución de 40°C en la temperatura de las emisiones.

Por lo que respecta para los sistemas húmedos se tiene una eficiencia de remoción de **$SO_2$** del orden de 90%, el material típico del absorbente es piedra caliza o cal, la piedra caliza es más económica. Estos equipos tienen una fuerte caída de la velocidad de los gases de salida de cerca del 75%, así como una disminución de 90°C en la temperatura de las emisiones, debido a que existe un lavado a contra flujo de una solución a base de cal y aplicada por medio de una aspersión.

Se realizaron las modelaciones de calidad del aire para cada uno de los escenarios sintéticos de emisión analizados y se comparó el escenario base (ver Figura 7).

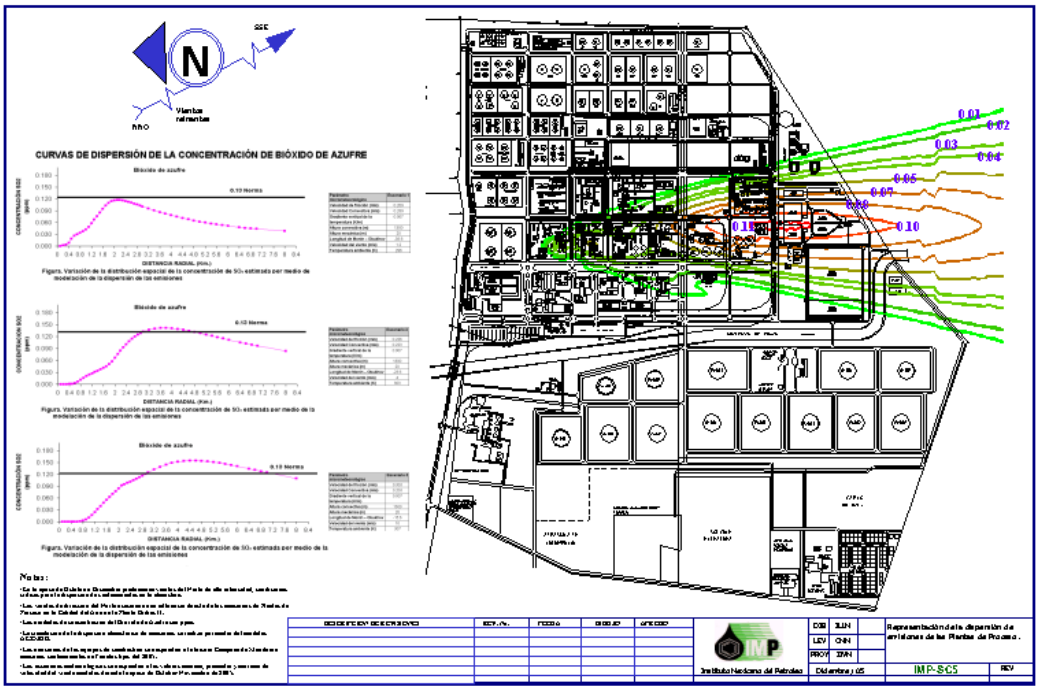



Figura 7. Representación de la dispersión atmosférica de contaminantes por medio del modelo de calidad del aire

Para poder comparar los resultados de las simulaciones de los escenarios sintéticos se diseño un parámetro que ponderará el impacto en el medio ambiente en cada uno 2100 puntos de la malla de simulación, la cual abarcaba un radio de 15 kilómetros, tendiendo en la parte central el origen de las emisiones.

De esta forma se obtuvo un valor que cuantifica el impacto de la estrategia y que permite calificar el beneficio y poder hacer las comparaciones. Posteriormente estas alternativas deberán ser evaluadas desde el punto de vista de factibilidad técnica y económica.

**Discusión**

La evaluación de la alternativa de modificar la mezcla de combustibles (Combustóleo – Gas – Diesel), indica y de acuerdo a los resultados de la simulación de la dispersión de contaminantes para diferentes mezclas de combustibles en los principales equipos de combustión, que se puede tener una mejora en el 100%, con una mezcla de combustible del 50 - 25 - 25 (Combustóleo – Gas – Diesel) y 50 - 50 (Combustóleo – Gas).

Es decir una reducción del 27 % en la tasa de emisión puede tener un efecto positivo en la calidad del aire del 14%, medida esta ultima como variación en sitios que cumplen con el valor de la Norma ambiental para $SO_2$ que es de 0.13 ppm. Si se reduce la tasa de emisión global en un 41% se puede tener un 100 % de cumplimiento de sitios que cumplen con el criterio de un limite de 0.13 ppm. Por otro lado una reducción del 35 % en la tasa de global de emisión de $SO_2$ puede significar una mejora del 79%. (ver Tabla 1 y Figura 8).

Tabla 1. Evaluación del efecto de las mezclas de combustibles en la calidad del aire medida como concentración de $SO_2$ para los principales equipos de combustión

| **Mezcla** | **Combustóleo (%)** | **Gas (%)** | **Diesel (%)** | **Reducción emisión $SO_2$ (%)** | **Efecto en la calidad del aire (%)** | **Mejora en la calidad del aire (%)** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | **50** | **50** | **0** | **41** | **22** | **100** |
| 2 | 75 | 25 | 0 | 27 | 5 | 14 |
| **3** | **50** | **0** | **50** | **41** | **22** | **100** |
| 4 | 25 | 0 | 75 | 55 | 39 | 100 |
| 5 | 0 | 25 | 75 | 69 | 56 | 100 |
| 6 | 0 | 50 | 50 | 70 | 56 | 100 |
| 7 | 0 | 75 | 25 | 70 | 56 | 100 |
| 8 | 25 | 50 | 25 | 56 | 39 | 100 |
| **9** | **50** | **25** | **25** | **41** | **22** | **100** |
| 10 | 60 | 0 | 40 | 35 | 16 | 79 |
| 11 | 60 | 40 | 0 | 35 | 16 | 79 |
| 12 | 70 | 20 | 10 | 30 | 8 | 29 |
| 13 | 70 | 30 | 0 | 30 | 8 | 29 |
| 14 | 70 | 10 | 20 | 30 | 8 | 29 |

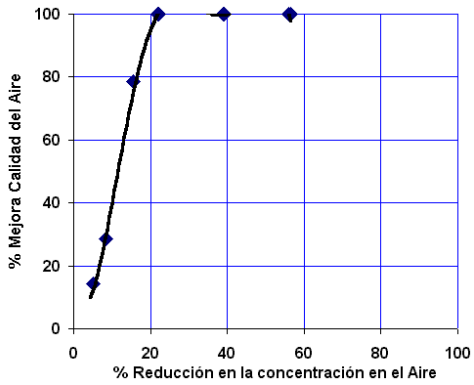



Figura 8. Efecto de la reducción de la reducción de la concentración de $SO_2$ en el aire sobre la mejora en la calidad del aire de acuerdo a las diferentes mezclas de combustibles analizadas para los equipos de combustión

El análisis de la evaluación de la alternativa de incrementar la altura de la chimenea indica que existe una baja respuesta en la mejora de la calidad del aire medida como concentración de $SO_2$ debido al efecto de incrementar la altura de la chimenea de las calderas; y que aunado a los costos de inversión de instalar nuevos tramos de chimenea se llega a la conclusión de que no se justifica la implementación de esta alternativa, además de que existen restricciones del diseño original que no preveían el incremento de la altura en la chimenea (ver Tabla 2 y Figura 9).

Tabla 2. Efecto en la calidad del aire debido al incremento en la altura de las chimeneas de los equipos

| **Mejora en la calidad del aire (%)** | **Incremento en la altura de chimenea (m)** |
|---|---|
| 7.1 | 3 |
| 7.1 | 6 |
| 7.1 | 9 |
| 14.3 | 12 |
| 14.3 | 15 |
| 21.4 | 18 |
| **35.7** | **21** |

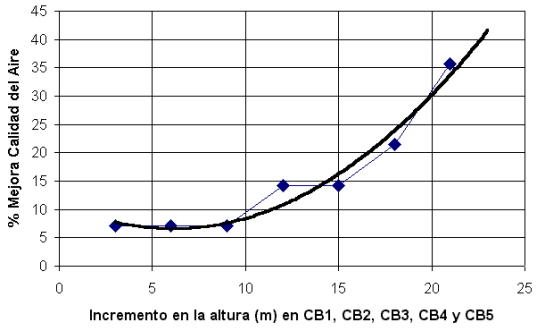



Figura 9. Efecto en la calidad del aire debido al incremento en la altura de las chimeneas de los equipos

El análisis de la evaluación de la alternativa de incrementar la velocidad de los gases de salida de la chimenea para los principales equipos de combustión, indica que existe un efecto positivo importante, existiendo disminuciones en la concentración de $SO_2$ en el aire ambiente aun con incrementos de la velocidad de 1 m/s. El aumento de 4 m/s en la velocidad de los gases de salida implica mejora del 100% de los sitios que cumplen con el criterio de valores menores de 0.13 ppm de $SO_2$ (ver Tabla 3 y Figura 10).

Tabla 3. Efecto en la calidad del aire debido al incremento en la velocidad de los gases de salida de las chimeneas de los equipos de combustión

| **Mejora en la calidad del aire (%)** | **Incremento en la velocidad de los gases de salida de chimenea (m/s)** |
|---|---|
| 14 | 1 |
| 29 | 2 |
| **100** | **4** |
| 100 | 6 |
| 100 | 8 |
| 100 | 10 |
| 100 | 12 |
| 100 | 14 |

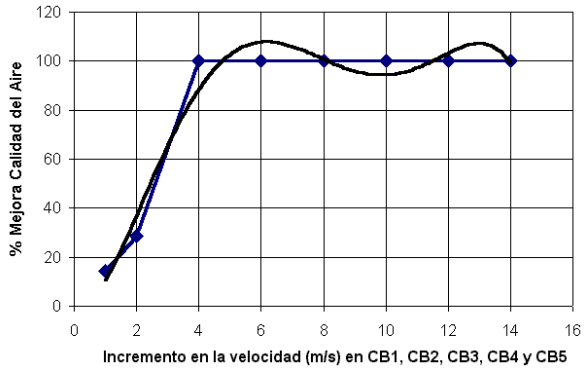



Figura 10. Efecto en la calidad del aire debido al incremento en la velocidad de los gases de salida de la chimenea de los equipos

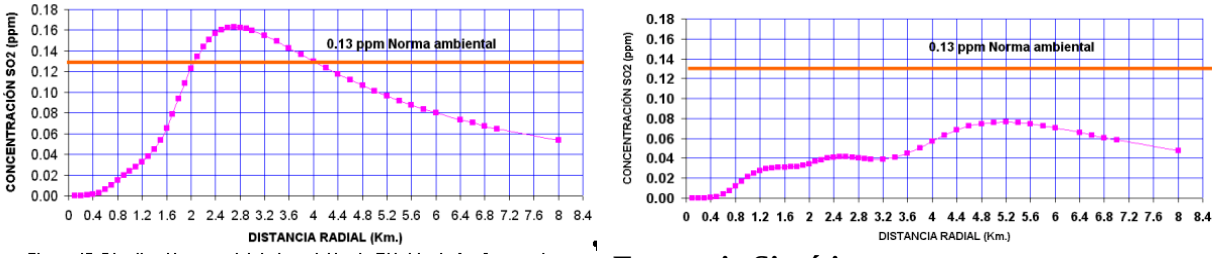
El estudio de evaluación de la alternativa de implementar una chimenea común, realizado a través de la simulación de la dispersión de emisiones, indica que la concentración estimada de $SO_2$ es inferior a los niveles máximos permitidos en la Norma Oficial Mexicana que es de 0.13 ppm, por lo que existe un 100% mejora en la Calidad del Aire y cumplimiento de la Normatividad Ambiental correspondiente al $SO_2$ (ver Tabla 4 y Figura 11).

La evaluación de la alternativa de instalar sistemas de control de emisiones del tipo seco o húmedo realizada con modelaciones de la dispersión de contaminantes indica que existen disminuciones en la tasa de emisión de $SO_2$ con su correspondientes reducción en la concentración en el aire ambiente para ambos sistemas de control, aunque el sistema húmedo presenta problemas por la caída de velocidad y temperatura de los gases de salida de la chimenea, lo cual no favorece la dispersión de contaminantes y hace que su desempeño sea semejante al del

sistema seco, aunque con mayores costos. Por ello se asume que el sistema de control de emisiones seco es el más adecuado para reducir las emisiones, ya que presenta eficiencias del 60% de remoción de $SO_2$ y no perturban en gran medida los parámetros de salida de la emisión. Si se quiere tener una mejora del 100% en la calidad del aire se deben de instalar en cada caldera (ver Tablas 5 y 6).

Tabla 4. Características generales de la chimenea común que manejará las emisiones de los equipos de combustión

| Parámetro | Valor |
|---|---|
| Tasa de emisión (Ton/día de $SO_2$) | **140** |
| Localización propuesta (m) | 737 al Este de referencia<br>1048 al Sur de referencia |
| Altura de chimenea (m) | 80 |
| Diámetro de chimenea (m) | 5 |
| Temperatura de gases de salida (K) | 362 |
| Velocidad de gases de salida (m/s) | 7 |




**Escenario Base** **Escenario Sintético**

Figura 11. Distribución espacial de la emisión de bióxido de azufre para los principales equipos de combustión

Tabla 5. Evaluación del efecto de la instalación de sistemas de control de emisiones seco y húmedo

| Sistema | Casos | Emisión $SO_2$ Original Ton/día | Emisión $SO_2$ modificado Ton/día | % reducción $SO_2$ | % reducción concentración en el aire | % mejora calidad del aire |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Seco** | 1 | 212 | 196 | 8 | 4 | 14 |
| | 2 | 212 | 181 | 15 | 8 | 21 |
| | 3 | 212 | 163 | 23 | 11 | 36 |
| | 4 | 212 | 145 | 32 | 15 | 50 |
| | **5** | **212** | **128** | **39** | **24** | **100** |
| **Húmedo** | 1 | 212 | 187 | 12 | 5 | 14 |
| | 2 | 212 | 165 | 22 | 9 | 29 |
| | 3 | 212 | 138 | 35 | 11 | 36 |
| | 4 | 212 | 112 | 47 | 15 | 50 |
| | **5** | **212** | **87** | **59** | **31** | **100** |

**Conclusiones**

La modelación de la calidad del aire es una valiosa herramienta que provee información para la toma de decisiones en materia de evaluación de estrategias para disminuir el impacto ambiental de los procesos industriales. El modelo de dispersión empleado para realizar estudios de factibilidad o de pre – inversión debe de integrar los avances más recientes en materia de dinámica y transporte atmosférico, además de ser adecuado para las condiciones climatológicas propias de la región, esto con el fin de que exista una buena representatividad del fenómeno de dispersión atmosférica. Es aconsejable también que previamente se realicen pruebas de verificación del desempeño del modelo, con el fin de incrementar la confianza en los resultados. El trabajo de modelación debe de ser acompañado de mediciones de emisiones en fuentes fijas y monitoreo atmosférico, entre mejor se la calidad de los datos mejor serán los resultados. En este trabajo se pudo aplicar la técnica de modelación de la calidad del aire apoyada en mediciones para evaluar estrategias de reducción del impacto de las emisiones en fuentes fijas y enfocada a la reducción del $SO_2$ en la atmósfera: Los resultados indican que a corto plazo es conveniente utilizar una mezcla de combustible 50 – 50 combustóleo/gas, ya que ambientalmente tiene efectos positivos en la calidad del aire del entorno industrial, además económicamente es la menos costosa. A mediano plazo la opción de instalar sopladores para incrementar el tiro de la chimenea es mejor. A largo plazo se plantea la implantación de chimenea común para las principales fuentes de emisión.

**Bibliografía**

AERMIC. 1995. Formulation of the AMS/EPA Regulatory Model-AERMOD (Draft). Filed in OAR Regulatory Docket. AQM-95-01. Washington, DC, EEUUA.

Briggs, G.A. 1972. Discussion on chimney plumes in neutral and stable surroundings. Atmos. Environ. 6:507-510.

de Nevers, N. 1997. Edit. Ingeniería de control de la contaminación del aire. McGraw-Hill, México, D.F. México.

Hanna, S.R., Paine, R.J. 1989. Hybrid Plume Dispersion Model (MPRM) development and evaluation. J. Appl. Meteor. 28:206-224.

López, J.L., Gutiérrez, S. 1999. Comparación de los datos de dispersión de $SO_2$ y otros contaminantes en la atmósfera, obtenidos experimentalmente y por simulación usando el modelo ISC3. Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ, México). 14(1-2):45-53.

López, J.L., Salcido, A. 2001. Sensitivity analysis of AERMOD calculation algorithms with respect to the micrometeorological parameters in a tropical region. Presentado en la 94th Conference A&WMA (Air and Waste Management Association). Orlando, FL, EEUUA.

Panofsky, H.A. 1977. The characteristics of turbulent velocity components in the surface layer under convective condictions. Bound. Layer Meteor. 11:355-361.

Perry, S.G., Cimorelli, A.J., Lee, R.F., Paine, R.J., Venkatram, A., Weil, J.C., Wilson, R.B. 1995. AERMOD: A Dispersion Model for Industrial Source Applications. En Proceedings of the 87th Annual Meeting and Exhibition. 1994. Pub. Air And Waste Management Association, Paper 94-TA23.04. En Docket OAR Regulatory Docket AQM-95-01. Pittsburgh, PA, EEUUA.

Roy Oommen Eastern Research Group, Inc. 2002. Methodology for estimating control cost for the industrial commercial and institutional boilers and process heaters. National Emission Standars for Hazardous Air Pollutants. October. Washington, DC, EEUUA.

Wales, S.M. 1990. Chemical process equipment. Cost of individual equipment. Butterworth Heinemann, Nueva York, NY, EEUUA.

*AT-05*

# Emissions reduction through the efficient use of fuels using magnetic fields in the feeding systems of burners and boilers combustion chambers

# Reducción de emisiones por el uso eficiente de combustibles mediante la aplicación de campos mágneticos en sistemas de alimentación a quemadores de calderas y calentadores a fuego directo

**Sergio BURGOS-GODÍNEZ, Alfonso FERNÁNDEZ-DE-LA-TORRE[*], José Antonio ORTIZ-RAMÍREZ, Fernando BARRAGÁN-AROCHE**

Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

## RESUMEN

A partir del mes de agosto de 2004, se han realizado una serie de pruebas experimentales para evaluar los efectos de la aplicación de campos magnéticos, mediante el empleo del dispositivo conocido como FES (Fuel Energy Saver) en diferentes sistemas de combustión. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos para tres pruebas realizadas. Estas pruebas se han realizado en diferentes niveles:

- Pruebas en la caldera del Laboratorio de Ingeniería Química, UNAM
- Evaluación del efecto sobre la temperatura de flama en mecheros
- Análisis de la composición de los gases de combustión

## ABSTRACT

Since August 2004 experiments have been developed to study the effects of magnetic fields on diesel and on liquefied pressure gas (LPG) combustion. We have been using the technology of the equipment known as Fuel Energy Saver (FES). The results obtained for three test are presented in this work:

- Tests in the boiler at the Chemical Engineering Laboratory, UNAM.
- Evaluation of the effect on the flame temperature in burners.
- Chemical analysis of combustion gases.

[*] FES inventor

## INTRODUCCIÓN

La Facultad de Química de la UNAM está preocupada por el desarrollo e impulso de nuevas tecnologías que buscan el ahorro de la energía. Bajo esta premisa se presenta la oportunidad de analizar el desempeño de un dispositivo novedoso desarrollado por un inventor mexicano.

El dispositivo se llama FES que es el acrónimo del inglés *Fuel Energy Saver*. El principio físico del dispositivo se basa en el efecto de los campos magnéticos en la estructura de la flama en la combustión. Además, se afirma que el diseño interno del aparato produce un régimen de prolongación de los campos magnéticos favorable para la combustión [1,2,3].

Las pruebas desarrolladas para establecer los parámetros de estudio se describen a continuación.

*Especificaciones de la caldera*

- Cosntructor: Cleaver Brooks
- Tipo: Fire-Tube Boiler
- Capacidad: 940 kg / h
- Presión de diseño: 10.5 $kg_f / cm^2$
- Presión de operación: 5.5 $kg_f / cm^2$
- Combustible: Diesel

Las consideraciones de operación son las siguientes (en inglés en el original):

1. Diesel flow measurement through the level change of a small diesel tank
2. Water flow measurement through a level change of a small water tank
3. Feed water temperature measurement using the temperature indicator at feed pipe
4. Steam pressure measurement using the pressure gage located at steam outlet
5. Flue gas temperature at stack
6. Combustion air flow control, with the fan gate position
7. Blow-down valves were closed during the test
8. Maintain the same circumstances and operating conditions during the test with and without FES
9. Boiler Operating Manual and Safety Rules were strictly respected in all tests.

En la Figura 1 se muestra el diagrama con la localización de los medidores y en la Figura 2 se presenta una fotografía de las instalaciones correspondientes.

Se propuso la realización de las pruebas en condiciones lo más equivalentes posibles, por lo que se decidió llevar a cabo las mediciones el lunes, martes y miércoles de la semana del 16 al 22 de agosto de 2004 sin FES, durante 5 horas por día y los mismos días con FES en la semana del 23 al 29 de agosto del mismo año, tomando en cuenta que en ambos casos la caldera estuvo fuera de operación el sábado y domingo correspondientes. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.

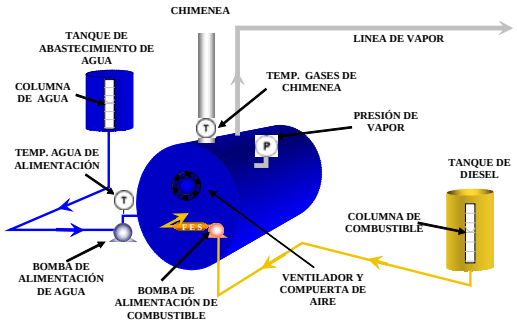



**Figura 1**. Diagrama de localización de medidores

## Descripción de las pruebas realizadas en la caldera

La comparación de resultados se realizó mediante la relación de vapor producido por litro de combustible. A continuación se muestran los resultados obtenidos del lunes 16 y lunes 23 de agosto a las mismas condiciones de operación, sin y con FES, respectivamente.

**Figura 2.** Fotografía de las instalaciones

También se propusieron otras pruebas para analizar el comportamiento de la producción de vapor respecto a la operación alternada de la caldera con y sin dispositivo de ahorro de energía. Estas pruebas se realizaron sin el dispositivo el 7 y 9 de septiembre y con el dispositivo el 8 y 10 de septiembre. Los resultados obtenidos de estas pruebas se presentan en la Figura 4. Estas pruebas no se realizaron por más tiempo debido a la necesidad de vapor en el laboratorio, lo cual limitó a realizar las mediciones en igualdad de condiciones.

Cabe señalar que a partir del 30 de agosto iniciaron las prácticas docentes del Laboratorio de Ingeniería Química por lo que se consideró conveniente operar la caldera con FES en este lapso de tiempo para que se estabilizara su funcionamiento. Los resultados que se muestran en la Figura 5 y corresponden a la comparación de los días 24 de agosto y 9 de septiembre. En los resultados obtenidos del análisis de los datos para estas pruebas se observa que la producción de vapor por litro de combustible se incrementó con el dispositivo FES de un 5 a un 12% una vez estabilizada la caldera.

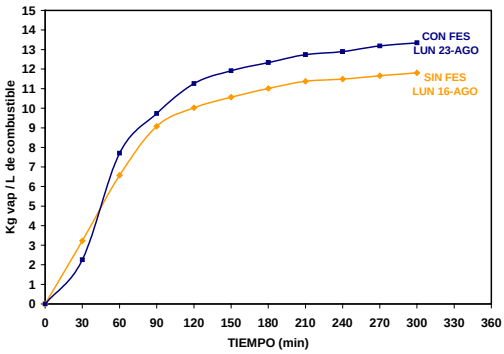



**Figura 3.** Producción de vapor por litro de combustible lunes 16 y 23 de agosto

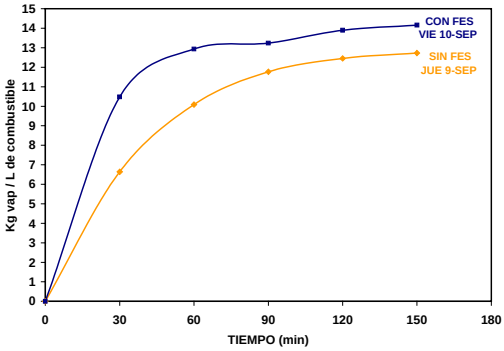



**Figura 4.** Producción de vapor por litro de combustible jueves 9 y viernes 10 de septiembre

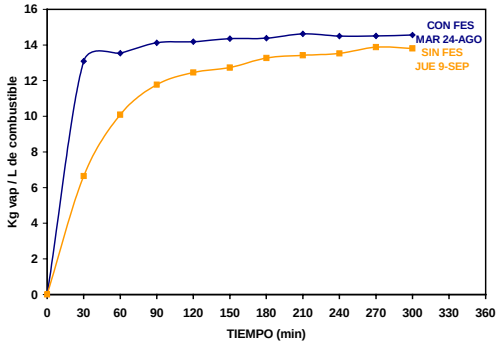



**Figura 5.** Producción de vapor por litro de combustible martes 24 de Agosto y jueves 9 de septiembre

## Pruebas para ver el efecto del FES sobre la temperatura y composición de los gases

### Descripción de las pruebas para temperatura

Se diseñó el experimento tomando como base la instalación del equipo FES en una tubería previa a la alimentación de gas a un mechero Bunsen, en paralelo con otra línea de alimentación de gas a otro mechero Bunsen sin FES. Ambas tuberías fueron alimentadas con el mismo gas proveniente

de un tanque de almacenamiento. Se instaló también un sensor de temperatura en la flama de cada mechero, un medidor de flujo en cada línea de suministro y medidores de presión. En la Figura 6 se muestra el diagrama de las instalaciones. Las válvulas de suministro de gas a los mecheros y los medidores de temperatura y flujo son del mismo modelo y marca, respectivamente. La entrada de aire se calibró con un vernier digital para asegurar que fuera la misma para ambos mecheros.

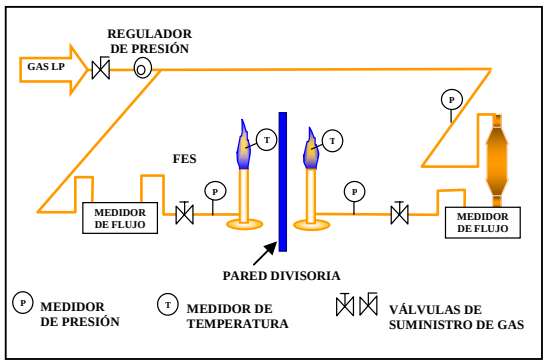



**Figura 6.** Diagrama de localización de medidores

Para comprobar la igualdad en el consumo de GAS LP, se encendieron simultáneamente los mecheros manteniendo sus respectivas válvulas totalmente abiertas durante un periodo de tiempo, logrando tener de esta forma igualdad de condiciones. Las pruebas realizadas fueron las siguientes:

1. Medición de tiempo para alcanzar 100°C
2. Temperatura máxima alcanzada con el mismo consumo
3. Consumo a temperaturas iguales durante un periodo de tiempo

La Figura 7 muestra el tiempo que tardó cada mechero en alcanzar 100°C. Se puede notar que con el FES se logra alcanzar 100°C en aproximadamente la mitad de tiempo que sin el dispositivo FES.

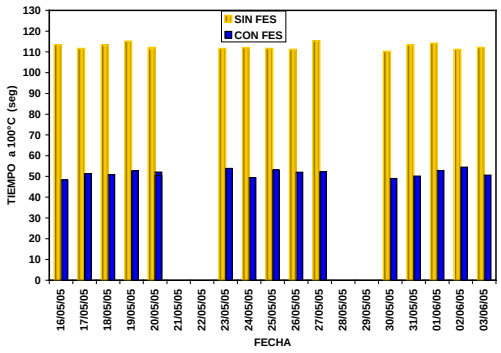



**Figura 7.** Tiempo a 100°C

Una vez registrado lo anterior, se dejó que los mecheros se estabilizaran y alcanzaran su temperatura máxima, verificando la igualdad de consumos. Los resultados se muestran en la

Figura 8. Puede observarse que existe un incremento en la temperatura del mechero con el dispositivo FES, en promedio, de 45°C con respecto al otro mechero.

El siguiente paso fue igualar la temperatura de la flama de los mecheros cerrando la válvula de suministro de GAS LP de la línea de FES y dejando estabilizar el sistema. Los consumos obtenidos a igualdad de temperaturas son mostrados en la Figura 9.

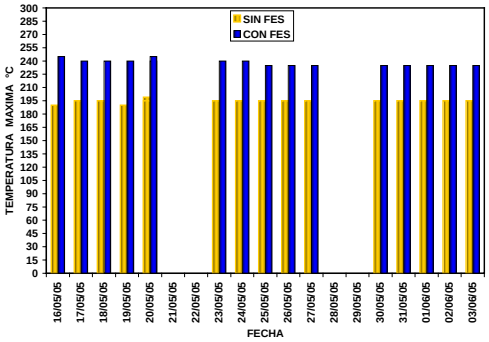



**Figura 8**. Temperatura máxima a un mismo consumo

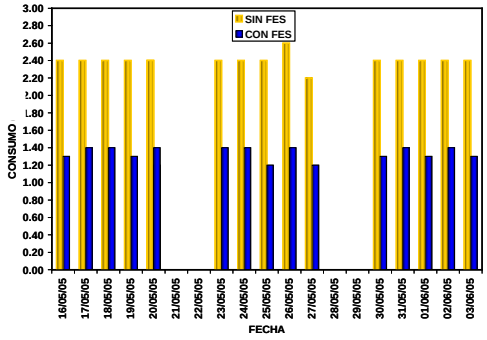



**Figura 9.** Consumos a igualdad de temperaturas

Los resultados muestran que el consumo de gas con el dispositivo FES es 45% menor, en promedio, que sin el equipo. Además de los resultados obtenidos en este sistema, en la flama del mechero con el FES, se observa un cambio en el color y una forma más definida. En la Figura 10 se presenta una fotografía de las flamas.

***Análisis de la composición de los gases de combustión***

**Descripción de las pruebas**

En este experimento se instaló una tubería de alimentación de gas a un quemador, situado dentro de un ducto cuadrado tipo chimenea, con un pequeño orificio para medir la composición de los gases producto de la combustión con y sin el dispositivo FES. Este sistema cuenta con una serie de válvulas que permiten cambiar de arreglo con y sin FES. Los gases de combustión se midieron con un analizador portátil. En la Figura 11 se muestra el diagrama de las instalaciones.

La prueba consistió en encender el quemador con el dispositivo FES y dejar pasar un periodo de tiempo razonable para que se estabilizara. Una vez logrado esto, se introdujo la sonda del

analizador y se almacenaron las composiciones de oxígeno ($O_2$), bióxido de carbono ($CO_2$), exceso de aire y temperatura en el hogar. Posteriormente, se realizó el mismo procedimiento pero sin el dispositivo, repitiendo este procedimiento de manera alternada con y sin el FES.

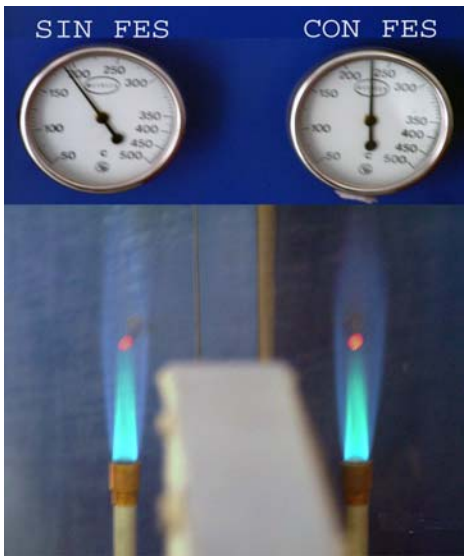



**Figura 10.** Fotografía de las flamas y temperaturas alcanzadas con un mismo consumo de gas

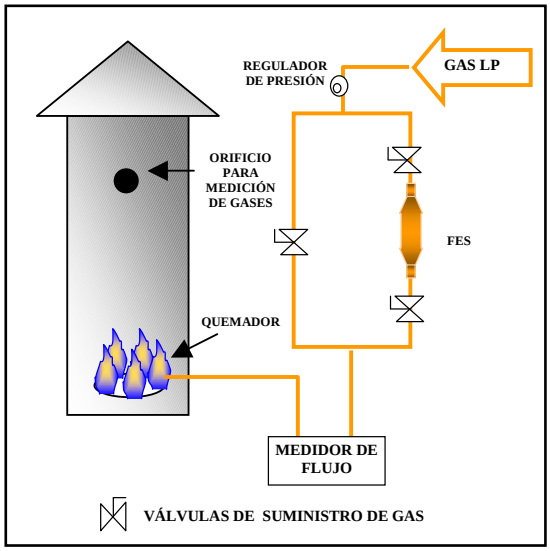



**Figura 11.** Instalaciones para experimento de composición de gases

Los resultados de la composición de gases producto de la combustión se muestran en las Figuras 12,13 y 14 y la temperatura alcanzada en el hogar del sistema se muestra en la Figura 15.

Estos resultados indican que, con el equipo FES, existe un mejor aprovechamiento del aire para la combustión, ya que se reduce en promedio la cantidad de oxígeno ($O_2$) en 10% y el exceso de aire en 16% y se incrementa la cantidad de bióxido de carbono en 8%. Este mejor aprovechamiento de aire así como el incremento del $CO_2$, se traduce en la disminución de

monóxido de carbono CO, el cual oscilaba en un intervalo de 0 a 2 ppm. Por último, la temperatura en el hogar resultó ser mayor con el FES en un 5% en promedio.

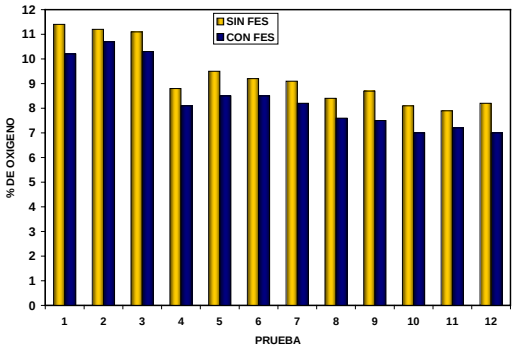



**Figura 12. Porcentaje de oxígeno**

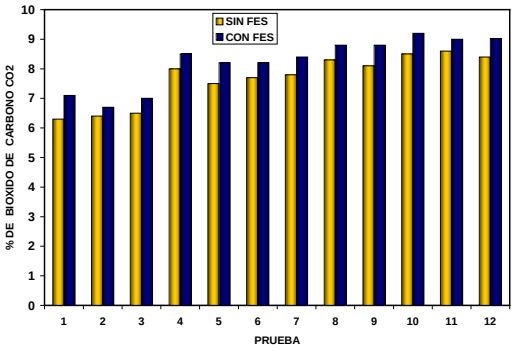



**Figura 13. Porcentaje de $CO_2$**

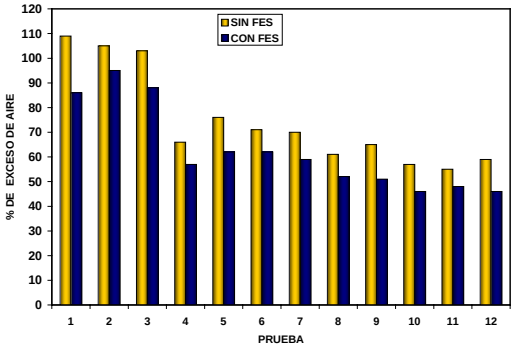



**Figura 14. Porcentaje de aire en exceso**

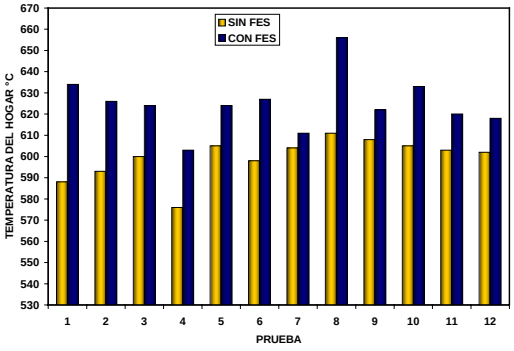



**Figura 15. Temperatura en el hogar**

## Conclusiones

Con base a las pruebas realizadas por la Facultad de Química de la UNAM, se puede aseverar que el dispositivo FES incrementa la temperatura de flama, reduce la emisión de contaminantes y permite obtener una mayor producción de vapor en la caldera de la Facultad de Química, con el mismo consumo de combustible.

Los resultados obtenidos a nivel de laboratorio, son indicadores de lo que se puede obtener a escala industrial. Actualmente se realizan pruebas en calderas y calentadores a fuego directo de gran capacidad para analizar los resultados obtenidos a escala industrial.

Se puede establecer que la instalación de un equipo FES en los sistemas mencionados:

- Incrementa la producción de vapor por litro de combustible
- Incrementa la temperatura de flama con un mismo consumo de gas
- Reduce el exceso de aire

- Mejora la eficiencia de combustión

Actualmente el dispositivo se encuentra en proceso de evaluación a nivel industrial. Los resultados parciales que se han obtenido son prometedores.

**Bibliografía**

1. Yukio Mizutani, Manabu Fuchihata, and Yoshimasa Ohkura†. 2003. Pre-mixed Laminar Flames in a Uniform Magnetic Field. Combustion and Flame, **125**:1071-1073.

2.Eisuke Yamadaa, Masahisa Shinodab, Hiroshi Yamashita. 2003. Experimental and numerical analysis of magnetic effect on OH radical distribution in a hydrogen-oxygen diffusion flame. Combustion and Flame, **135**:365–379, 2003.

3. John Baker, Mark E. Calvert. 2003. A study of the characteristics of slotted laminar jet diffusion flames in the presence of non-uniform magnetic fields. Combustion and Flame, **133**:345–357.

4. Wakayama, N. I. 1993. Magnetic Promotion of Combustion in Diffusion Flames. Combustion and Flame, **93:**207-214.

5. Bradley, D. 1986. Advanced Combustion Methods. Academic Press, pp. 331–394, Nueva York, NY, EEUUA.

6. Faraday, M. 1847. On the diamagnetic condition of flame and gases. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, **31:**401-421.

7. Wakayama, N. I. 1995. Magnetic Acceleration and Deceleration of $O_2$ gas streams injected into air. IEEE Transactions on Magnetics, **31:**897-901.

8. Ueno, S., Harada, K. 1987. Effects of Magnetic Fields on Flames and Gas Flow. IEEE Transactions on Magnetics, **23:**2752-2754.

9. Swaminathan Sumathi. 2005. Magnetic field effects on the combustion processes in diffusion flames. ME Graduate Student Conference. Redes internacionales. Dirección electrónica: http://me.lsu.edu/~gradconf/pdf/Sumathi%20Swaminathan.pdf#search='Swaminathan%20Sumathi.%202005'

# SOIL AND SUBTERRANEAN WATER

# SUELO Y AGUAS SUBTERRÁNEAS

***SS-01***

# Environmental hydrogeochemistry of a mine tailings dam

# Hidrogeoquímica ambiental en una presa de jales: Generación de drenajes ácidos

Liliana LIZÁRRAGA-MENDIOLA[*,1,2],
Ma. del Refugio GONZÁLEZ-SANDOVAl[2],
Ma. del Carmen DURÁN-DOMÍNGUEZ-DE-BAZÚA[2].
[1] Posgrado en Ciencias de la Tierra, Instituto de Geofísica. Paseo de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México, D.F.
[2] Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental, Conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM. Paseo de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán. 04510 México, D. F.
*correo electrónico: lililga@gmx.net

**RESUMEN**

La región minera donde se encuentra la mina en estudio tiene un gran potencial como fuente de metales valiosos, ya que los cuerpos minerales dominantes son: Oro (1.9 g/t), plata (325 g/t), plomo (1.8%), zinc (7.9%) y cobre (0.7%). Se han realizado análisis experimentales (celdas de humedad) en los residuos líquidos (colas o jales) tomados de la presa donde se almacenan, midiendo las concentraciones en los lixiviados generados. Se encontraron niveles altos de materiales potencialmente generadores de drenaje ácido (calcopirita 1%, cuarzo 5%, esfalerita 5%, albita 3% y pirita 91%). Se observa una relación entre la composición de las aguas en cuerpos de agua aledaños a la presa (de colas o jales) y el agua que inunda la presa. Es necesaria la realización de más estudios que permitan proponer alternativas para controlar la generación de estos drenajes, así como su probable migración.

**ABSTRACT**

The mining region where the study area is located has a great potential as a valuable metal source, since the dominant mineral bodies are: Gold (1.9 g/t), silver (325 g/t), lead (1.8%), zinc (7.9%), and copper (0.7%). Have been made experimental analyses (humidity cells) in the tailings taken from the tailings dam, measuring the concentrations in the generated leachates. High levels of potentially generating materials of acid drainage were measured (chalcopyrite 0.6%, galena 0.7%, sphalerite 4.0%, and pyrite 66.4%). There is a relation between the composition of waters in water bodies bordering the tailings dam and the water that floods the dam. It is necessary to realize more studies in order to propose the alternatives that could allow to control the generation of the acid drainage, as well as their possible migration.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los depósitos de jales generados por actividades mineras representan un riesgo al ambiente, debido a la lixiviación de elementos potencialmente tóxicos que son almacenados por una variedad de minerales presentes en los residuos mineros (Lin, 1997; Craw, 1999; Armienta *et al.*, 2003). Además, la lixiviación de metales en los jales conlleva a numerosos procesos geoquímicos que controlan la concentración de los elementos extraídos, tales como la

composición mineralógica, solubilidad mineral, tiempo de oxidación de los sulfuros, contenido de agua, oxígeno y pH (Al, 2000; Parson *et al.*, 2001; Jourjovec *et al.*, 2002). El agua y el oxígeno son los dos principales factores que propician la oxidación de sulfuros, dando como resultado un medio ácido, así como soluciones enriquecidas en metales, proceso mejor conocido actualmente como drenaje ácido de roca (ARD por sus siglas en inglés –acid rock drainage-) o drenaje ácido de minas (AMD por sus siglas en inglés –acid mine drainage-). Este drenaje es hoy en día el principal problema ambiental generado por actividades mineras (Dold y Fontboté, 2002).

La presa de jales se encuentra en operación desde 1994. Se localiza en una zona minera donde se produce zinc, plomo y cobre a partir de un yacimiento volcano-sedimentario de sulfuros masivos. La región minera donde se encuentra la mina en estudio tiene un gran potencial como fuente de metales valiosos, ya que los cuerpos minerales dominantes son: Oro (1.9 g/t), plata (325 g/t), plomo (1.8%), zinc (7.9%) y cobre (0.7%). Los principales problemas ambientales asociados a yacimientos minerales de este tipo son el drenaje ácido resultado de la oxidación de sulfuros (principalmente pirita), la hidrólisis de óxidos metálicos y las altas concentraciones de metales pesados en aguas provenientes de sitios mineros (Pb, Zn, Cu, Cd, Cr, Fe, Mn, As, Se, Sb, etc.) (Carrillo-Chávez *et al.,* 2003).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Localización del área de estudio

El área de estudio se localiza en la porción suroeste del Estado de México, a 67 Km. en línea recta de la ciudad de Toluca de Lerdo y a 4 Km. al sureste de San Juan Zacazonapan, cabecera del municipio del mismo nombre. Las coordenadas de la zona son 100°14´ longitud oeste y 19°02´ latitud norte (Fig. 1).

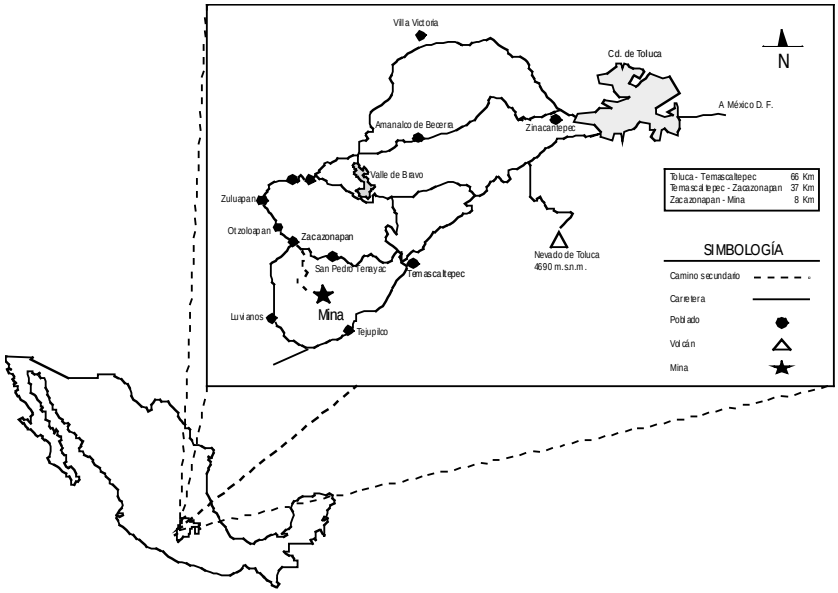



Fig. 1 Localización del área de estudio

Metodología

El trabajo de campo consistió en realizar varias campañas de muestreo y análisis, tanto de muestras de jal como de muestras de suelo y agua (superficial y subterránea). Estas campañas de muestreo fueron realizadas en distintas épocas del año, con el objetivo de obtener resultados representativos de las variaciones climatológicas, que permitieran conocer el comportamiento químico de los jales y agua a través del año (antes, durante y después de los periodos de precipitación).

La toma de muestras de jal, suelo, agua superficial y agua subterránea en la zona de la presa de jales y en sus alrededores. Se extrajeron también muestras de jal que fueron tratadas por digestión total, y el análisis de elementos traza por medio de plasma inductivamente acoplado por emisión óptica (ICP-OES), así como la posterior determinación de la mineralogía en muestras de jal. La localización de los puntos de muestreo se indican en la Figura 2. Durante la toma de muestras se registró la localización y elevación topográfica de cada punto de muestreo mediante coordenadas, empleando un geoposicionador satelital –GPS- Macgellan.

**RESULTADOS**

De los resultados obtenidos sobre la composición química (Tabla 1), se observa que las aguas superficiales y subterráneas en los alrededores de la presa que se analizaron indicaron lo siguiente: En los cuerpos de agua más cercanos al sitio (punto 20), en el agua subterránea que extraen de la mina y la depositan en piletas (punto 22), así como sobre el cauce del arroyo (punto 32), se midieron valores de pH ácidos, siendo el punto 32 el que mostró mayor acidez (pH = 2.5).

Se detectaron también concentraciones muy altas de sales disueltas en casi todos los puntos muestreados (C.E. > 4000 $\mu$S/cm).

Se midieron también concentraciones de Fe mayores a 1 mg/L en casi todos los puntos muestreados, siendo el punto 24 y el 31 (cauce del arroyo) los que sobrepasan los 48 y 88 mg/L, lo que coincide con los bajos valores del pH. La presencia de estos elementos se debe al intemperismo natural de las rocas sulfurosas.

En las muestras tomadas en el agua que inunda la presa, se encontró que el pH es ácido, variando entre 5.7 y 2.0.

En contraste, como se adicionan cantidades importantes de sulfato de calcio como neutralizante sobre los desechos o jales, se midieron cantidades en miles de mg/L de sulfatos y cientos de mg/L de calcio. Por lo tanto, como puede esperarse, las concentraciones de Fe se encuentran entre los 1.59 y 5.34 mg/L, muy pequeñas en comparación a lo que pudo observarse en los alrededores de la presa.

En los resultados obtenidos sobre la composición mineralógica en muestras de jales, se encontró la presencia de pirita en concentraciones entre el 70 y 91%; mientras que se detectó nula concentración de materiales potencialmente neutralizantes; sin embargo, existe una pequeña concentración de cuarzo (5 al 8%) (Tabla 2).

Tabla 1. Análisis químicos

| Clave | Fecha | T ($^oC$) | PH | CE ($\mu S/cm$) | SDT (mg/L) | Ca (mg/L) | Cu (mg/L) | Fe (mg/L) | Pb (mg/L) | Si (mg/L) | Zn (mg/L) | $SO_4^{2-}$ (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Muestras de agua tomadas en los alrededores de la presa de jales | | | | | | | | | | | | |
| 17 | 04-05 | 30 | 8.76 | 97.7 | 49.6 | 9.6 | <0.01 | 0.54 | <0.1 | 1.97 | 0.17 | 10 |
| 18 | 09-05 | 26.2 | 7.27 | 132.1 | 76.5 | 20.2 | 0.03 | 1.20 | <0.1 | 5.02 | 0.10 | 11 |
| 19 | 04-05 | 30.5 | 7.76 | 85.7 | 39.3 | 5.8 | <0.01 | 1.93 | <0.1 | 7.60 | 0.14 | |
| 20 | 09-05 | 29 | **5.19** | 92.9 | 0.01 | 7.8 | <0.01 | 0.46 | <0.1 | 5.97 | 0.10 | 2 |
| 21 | 04-05 | 32.7 | 6.73 | 120.7 | 71.6 | 9.4 | <0.01 | 5.13 | <0.1 | 9.99 | 0.10 | 21 |
| 22 | 04-05 | 27.9 | **4.55** | **5800** | **3030** | **507.2** | <0.01 | 0.10 | <0.1 | **39.00** | 4.06 | **2883** |
| 23 | 09-05 | 22.4 | 6.78 | **5640** | **3320** | **501** | <0.01 | 0.10 | <0.1 | **35.02** | 10.68 | **3467** |
| 24 | 04-05 | 33 | **4.76** | **5930** | **3050** | **560** | 0.05 | **48.84** | 2.98 | 3.59 | 7.42 | **2807** |
| 25 | 09-05 | 26.1 | **5.03** | **5190** | **3010** | **722.4** | 0.02 | 5.90 | 3.29 | 4.30 | 17.92 | **2594** |
| 26 | 04-05 | 26.2 | **3.98** | **6000** | **3040** | **576.4** | <0.01 | 7.03 | 3.57 | 5.00 | 7.13 | **3349** |
| 27 | 09-05 | 26.8 | **5.01** | **5180** | **3010** | **709** | 0.03 | 6.00 | 3.44 | 4.38 | 18.21 | **1504** |
| 28 | 09-05 | 23.8 | 6.75 | 185 | 107 | 13.8 | <0.01 | 0.10 | <0.1 | **26.75** | 0.13 | 21.00 |
| 29 | 04-05 | 31.3 | **5.78** | **6250** | **3210** | **296.0** | 0.14 | 5.10 | <0.1 | **17.56** | **260** | **3692** |
| 30 | 09-05 | 29.4 | 6.2 | **5320** | **3080** | **301** | 0.16 | 7.25 | 0.13 | **17.30** | **175.60** | **2216** |
| 31 | 04-05 | 28.0 | **2.5** | **6800** | **3530** | **588.2** | <0.01 | **88.56** | 1.47 | **24.73** | 8.15 | **3787** |
| 32 | 09-05 | 22.5 | 7.32 | **8660** | 50.2 | 9.2 | <0.01 | 0.46 | <0.1 | **12.50** | 0.10 | 5.0 |
| Muestras de agua tomadas de la zona inundada en la presa de jales | | | | | | | | | | | | |
| 33 | 11-04 | ND | **3.4** | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 10 | 04-05 | 27 | **2.0** | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | **3233** |
| 11 | 08-05 | 28 | **4.55** | **5350** | **3120** | **726** | 0.01 | 2.60 | 2.69 | 4.00 | 16.32 | **2540** |
| 34 | 11-04 | ND | **3.54** | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 12 | 08-05 | 29 | **4.35** | **5370** | **3130** | **544.6** | 0.01 | 2.39 | 2.45 | 4.10 | 15.80 | **1595** |
| 13 | 04-05 | 27 | **2.0** | ND | ND | **575** | 0.01 | 3.25 | 3.45 | 3.10 | 6.92 | **3123** |
| 14 | 08-05 | 31 | **5.18** | **5410** | **3100** | **528** | 0.02 | 1.59 | 2.80 | 3.32 | 15.52 | **3230** |
| 15 | 08-05 | 30.5 | **5.7** | **5380** | **3140** | **546.6** | 0.01 | 2.64 | 2.86 | 3.86 | 16.17 | **4177** |
| 16 | 09-05 | 25.7 | **4.66** | **4340** | 10 | **591.2** | 0.03 | 5.34 | 4.11 | 7.52 | 14.91 | **2151** |

Tabla 2. Análisis de difracción de rayos X (muestreo realizado en enero de 2006)

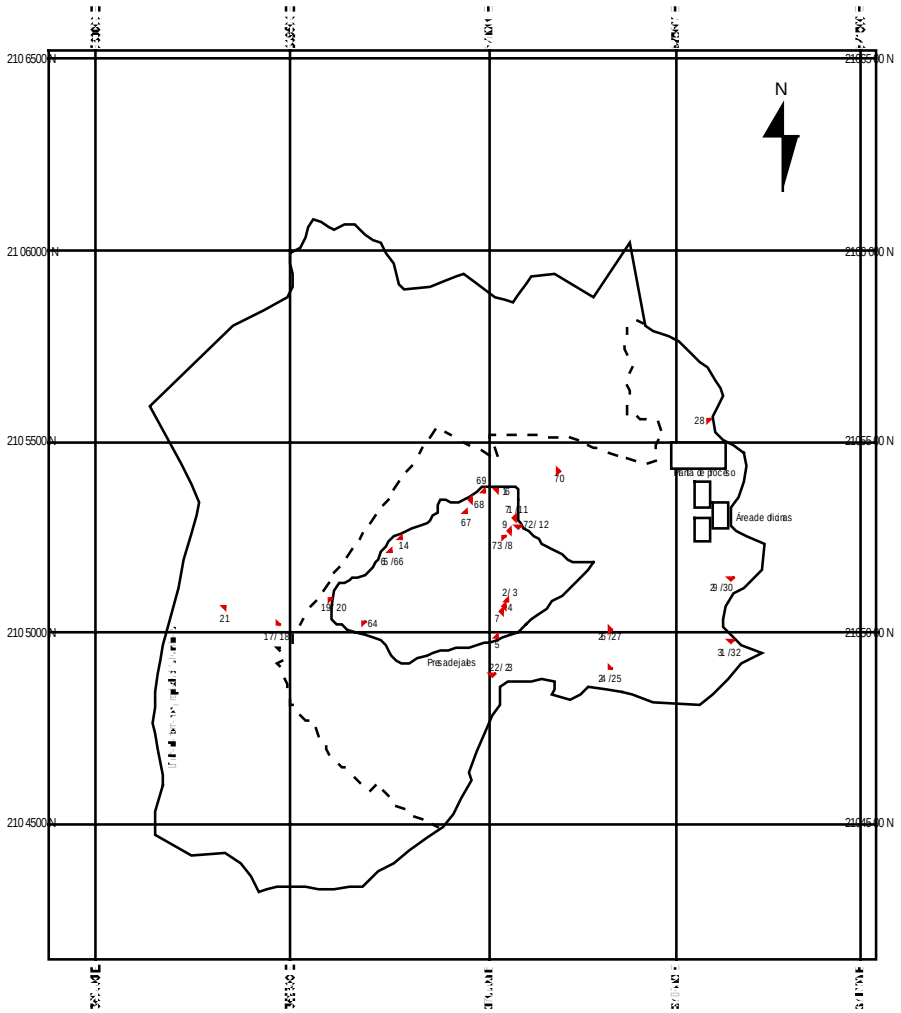
Composición mineralógica en muestras de Presa de Jales

| No. Clave | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 9 | 35 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Especie mineral | | | | | | | | |
| **$FeS_2$ (Pirita)** | **73%** | **74%** | **67%** | **91%** | **67%** | **75%** | **70%** | **71%** |
| ZnS (Esfalerita) | 5% | 5% | 5% | 3% | 5% | 5% | 5% | 5% |
| $CuFeS_2$ (Calcopirita) | ND | ND | ND | 1% | ND | ND | 1% | ND |
| **$SiO_2$ (Cuarzo)** | **5%** | **5%** | **8%** | **5%** | **5%** | **5%** | **5%** | **5%** |
| SiO2 (Cristobalita) | ND | ND | 2% | ND | 2% | ND | ND | 2% |
| $(K, Na)(Al,Mg,Fe)(Si_{3.1}Al_{0.09})O_{10}(OH)_2$ (Muscovita) | 5% | 5% | 5% | ND | 5% | 5% | 5% | 5% |
| $(Mg,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$ (Clinoclora) | 5% | 5% | 5% | ND | 5% | 5% | 8% | 5% |
| $NaAlSi_3O_8$ (Albita) | 3% | 3% | 3% | ND | 3% | 3% | 3% | 3% |
| $CaSO_4 * 2H_2O$ *(Yeso) | 3% | 3% | ND | ND | 8% | 2% | ND | ND |
| $CASO_4 * 1/2H_2O$ (Bassanita) | 1% | ND | 5% | ND | ND | ND | 3% | 4% |

## CONCLUSIONES Y DISCUSIÓN

De acuerdo con la mineralogía de los jales depositados en la presa, así como los resultados obtenidos sobre la composición química de las aguas (dentro y en los alrededores de la presa), se observa una tendencia a la generación de drenajes ácidos, con pocas posibilidades de contar con material que pueda neutralizar dicha acidez. El problema generado por la contaminación de drenajes ácidos de mina, representa un problema derivado de la explotación de minas no solo en ésta en particular, sino a nivel mundial. Las consecuencias de esta contaminación pueden incluso extenderse por décadas y hasta miles de años, originándose una fuente de contaminación gradual muy lenta. Esto hace más importante que, al menos en los casos de minas que actualmente se encuentran en función, se tomen las medidas preventivas y se plantee el seguimiento de las minas una vez inactivas.

Figura 2. Mapa de localización de puntos de muestreo



No es posible generalizar respecto al tratamiento o medida preventiva más recomendable, debido a que cada sitio, cada yacimiento, así como cada presa de jales, requerirá de un estudio muy particular. Por esta razón, es recomendable continuar con más estudios y pruebas de esta zona, pues deben tomarse en cuenta la mayor cantidad de características propias del sitio posibles.

Es necesaria la integración de todos los resultados obtenidos, pues estos permitirán considerar cual de las medidas de remediación o prevención propuestas en otras áreas con características similares pueden aplicarse, o en su caso, proponer las metodologías más recomendables para el control del drenaje ácido que se está originando para la zona en estudio.

**LITERATURA CITADA**

Al T.A., Martin Ch.J., Blowes D.W. 2000. Carbonate-mineral/water interactions in sulfide-rich mine tailings. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64: 3933-3948.

Armienta M.A., Talavera O., Morton-Bermea O., Barrera M. 2003. Geochemistry of metals from mine tailings in Taxco Mexico. Bulletin of Environmental Contaminant Toxicology, 71: 387-393.

Carrillo-Chávez A., Morton-Bermea O., González-Partida E., Rivas-Solórzano H., Oesler G., García-Meza V., Hernández E., Morales P., Cienfuegos E. 2003. Environmental geochemistry of the Guanajuato mining district, México. Ore Geology Reviews, 23: 277-297.

Craw D., Chappell D., Nelson M., Walrond M. 1999. Consolidation and incipient oxidation of alkaline arsenopyrite-bearing mine tailings, Macreas Mine, New Zealand. Applied Geochemistry 14: 485-498.

Dold B., Fontboté L. 2002. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. Chem Geol 189: 135-163.

Jurjovec J., Ptacek C. and Blowes D. 2002. Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: A laboratory column experiment. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66: 1511-1523.

Lin Z. 1997. Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden. Sci. Tot Environ 198: 13-31.

Parson M., Bird D.K., Einaudi M.T., Alpers Ch.N. 2001. Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California. Appl Geochem 16: 1567-1593.

***SS-02***

# Anthracene degradation in a contaminated model soil by ozonation

# Degradación de antraceno en un suelo modelo contaminado empleando ozono

Tatyana POZNYAK[1*], Miriam GÓMEZ[1], Alejandro GARCÍA[2], Isaac CHAIREZ[2], Alexander POZNYAK[2]

[1]Superior School of Chemical Engineering, National Polytechnic Institute of Mexico (ESIQIE-IPN,), Edif. 7, UPALM, C.P. 07738, Mexico D.F., Mexico, E-mail: tpoznyak@ipn.mx
[2]Department of Automatic Control, CINVESTAV-IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional, Col. San Pedro Zacatenco, C.P. 07360, Mexico D.F., México, E-mail: apoznyak@ctrl.cinvestav.mx

## Abstract
In the present work the degradation of anthracene in the solid phase by simple ozonation is studied. Anthracene is always combined with other polycyclic aromatic compounds, for this reason it has been selected as a model compound for preparation of a contaminated model soil (sand) with the initial concentration 3.24 mg/g. The model soil by ozone (with the ozone initial concentration 16 mg/L) during 90 min was treated. The degradation degree of anthracene was controlled by UV – VIS spectrophotometry and HPLC techniques. Based on the HPLC data, the obtained results confirm that anthracene may be decomposed completely in the solid phase by simple ozonation during 20 min. with the by-product accumulation.

**Keywords:** Ozone, model soil, anthracene decomposition

## Introduction
Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) are considered to be hazardous pollutants and are listed as priority pollutants by the U.S.EPA. Most polynuclear aromatic hydrocarbons are known as the toxic compounds to living organisms. PAHs have been found in air, soil and water environments and they are classified as pollutants that associated with mutagenic and carcinogenic activities [1][2]. Polynuclear aromatic hydrocarbons are formed in the pyrolysis of petroleum products at high temperatures (about 700° C) as well as in acetylene synthesis from natural gas, refinery operations, etc.[3]. The presence of PAHs has been detected in marine, surface and groundwater's with the concentration reaching up to 1.5 $\mu$g/ L [4]. Very important to emphasize that the PAHs concentration in sediments of river found about 5 mg/ g [5][6], and in soil contaminated near railway (1-4 mg/ kg) [7] forms the important domain of environment [8]. The most common method for remediation of contaminated sites is excavation followed by land filling or incineration. However, the excavation followed by land filling cannot destroy contaminants, and incineration can cause secondary pollution of groundwater and air. These methods are now less environmentally sufficient and expensive. PAHs are considered to be quite resistant to degradation by microorganisms [9][10]. But the sufficient of the PAHs biodegradation is dependent upon many factors such as the biodegradability of contaminant, its concentration, toxicity etc. A lot of investigation are reported the efficiency of the PAH biodegradation in soil

[11][12] and of the combination of the pre-oxidation treatment with bioremediation [13][14]. The application of ozonation and advanced oxidation processes (AOP) for the contaminated soil treatment is the environmentally sufficient methods [15][16].

In the present work the degradation of anthracene in the solid phase by simple ozonation is studied. Anthracene is always combined with other polycyclic aromatic compounds. That's why it has been selected as a model compound for the preparation of the contaminated model soil with the initial concentration 3.24 mg/g. The model soil by ozone during 90 min was treated. The degradation degree of anthracene was controlled by UV – VIS spectrophotometry and HPLC techniques.

## Methods

### Preparation of the Model Contaminated Soil

The soil (sand) with distilled water (during 0.5 h) and with ethanol (0.5 h) preliminary was washed under the continuous mixing with the controlling of the washing degree by the UV-specters variation, using water and ethanol. The model soil (sand) was spiked with anthracene by adding anthracene – ethanol solution (52.6 mg/ L) to the soil (40 g). The anthracene distribution and its concentration in the sand surface were controlled by the UV-specters variation of the ethanol extracts after the anthracene extraction from the soil during 15 min. The model soil (sand) has the initial anthracene concentration 3.24 mg/g.

### Soil Ozonation Procedure

The ozonation of the contaminated soil was carried out in the reactor by the "fluid bed" principle (10 mL) during 90 min, using an ozone generator "AZCO" with the initial ozone concentration 16 mg/L, with the gas flow of 0.5 mL/min. The measurement of ozone in gas phase in the outlet of the reactor was done with an ozone analyzer BMT 930, connected with a PC. The ozone analyzer provides the ozone detection in the gas phase for the ozone monitoring to measure the ozonation degree. In Figure 1 the schematic diagram of the ozonation is shown.

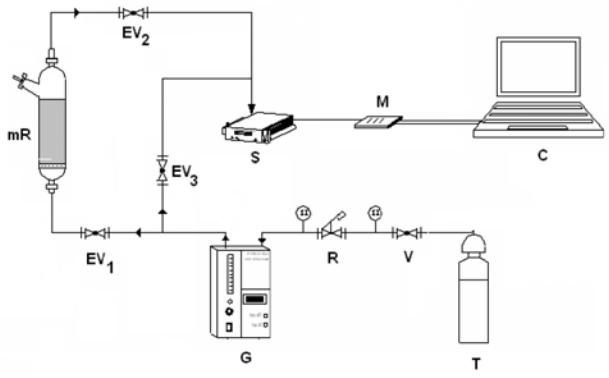



**Figure 1.** Schematic diagram of the ozonation apparatus: (mR) the micro-reactor, (T) oxygen tank, (V) valve , (R) manifold, (G)ozone generator , (EV1, EV2, EV3) bypass system with electro-valve, (S) the ozone analyzer , (M) Data acquisition system, (C)PC

**Analytical methods**

To analyze the anthracene decomposition by UV- spectrophotometry, all soil samples in ethanol were extracted. Then all extracts were analyzed by absorbency UV-VIS variation at 190 – 340 nm on a spectrophotometer (Perkin Elmer - Lambda 2B) to obtain the summary information on the anthracene decomposition dynamics in soil (sand). The control of PAHs decomposition as well as the intermediates and final products identification has been realized by the HPLC analysis. It was made by the liquid chromatography Perkin-Elmer series 200 coupled with a automatic UV/VIS detector accompanied by the chromatography column Nova Pack C-18, 250 x 4.6 mm with mobile phases of water: acetonitrile: phosphoric acid mixture (40:59.9:0.1) for the initial aromatics decomposition observation and of water: acetonitrile: phosphoric acid mixture (50:49:1) for the simple sub- products identification with the flow 0.8 mL/min.

**Results and Discussion**

**Dynamics of the anthracene decomposition**

Ozonation of the model contaminated soil (sand) in the heterogeneous two phase's system (ozone - soil) was carried out. The obtained results confirm that anthracene may be decomposed by the simple ozonation in the solid phase up to 76 % based on the HPLC data of the anthracene extracts in ethanol (see Figure 2). As it is seen from this data, the anthracene decomposition was carried out during 15 min of ozonation. After 20 min of ozonation the by-products formation also is observed. In Figure 2 is represented also the by-products summery concentration variation during ozonation. From this date we can see that these compounds are accumulated from 20 min to 45 min of ozonation, and decompose after 70 min of reaction.

Based on the HPLC data we may conclude that anthracene is decomposed during 20 min (98%), and the by-products (anthraquinone and phtalic acid derivatives) are destroyed during 70 min of ozonation. If take in to account that the initial anthracene concentration is high (3.24 mg/ g) and the initial ozone concentration is less (16 mg / L), then the contaminant decomposition degree may be treated at the adequate time, if increase the initial ozone concentration.

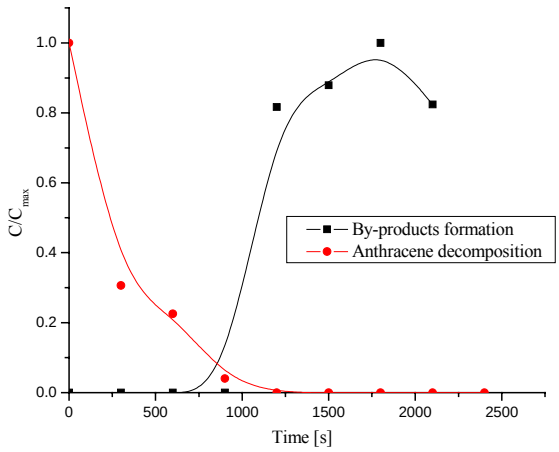



**Figure 2. Anthracene and it's ozonation by products decomposition**

**Dynamics of anthracene decomposition from an ozonogram point of view**

Figure 3 depicts the ozone concentration at the reactor outlet (ozonogram) for three cases, when the micro reactor is completely empty, when the micro reactor contains the model soil (sand) without contaminant presence and when the micro reactor is filled with the contaminated model soil with anthracene, it is worth notice that the upper area bounded by each one of the graphics corresponds in the case 1 just to the ozone quantity employed to filled the micro reactor, in the case 2 it is the ozone quantity that has been absorbed by the soil and in the case 3 are involve this first two cases and the ozone quantity reacting with the anthracene and it's by-products. In the case 1 and 2 the ozone output concentration is equal to the input concentration in a short time both graphics reach a normalized value of 1, meanwhile in the case 3 the existences of by-products provokes a residual consume of ozone.

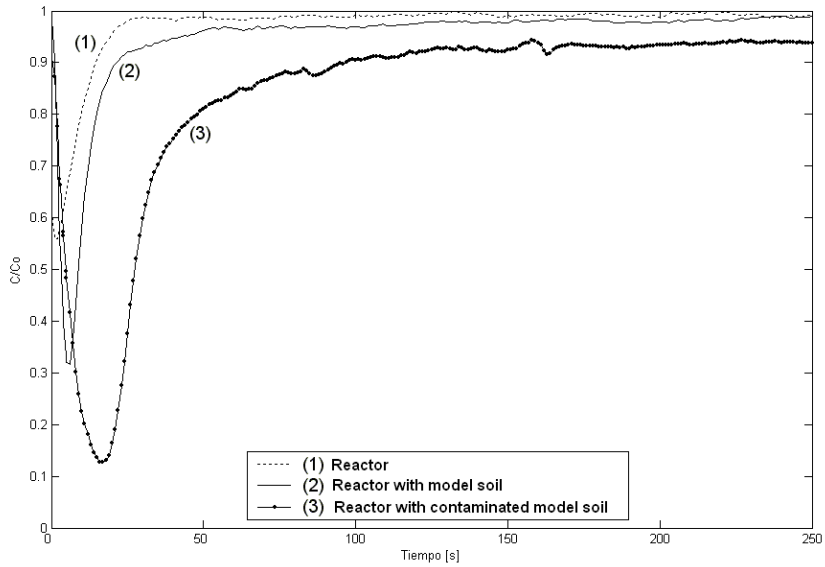



**Figure 3.** Ozonograms of: (1) blank test, (2) model soil and (3) contaminated model soil

Figure 4 depicts the ozonogram for the anthracene degradation in the model soil and the adjusted curve obtained from HPLC data for anthracene decomposition. It is possible define two parts as I and II in ozonogram and in decomposition curve of anthracene. The part I corresponds to the kinetic regimen of anthracene ozonation, and the part II corresponds to the diffusion regimen of the reaction ozone with anthracene. In base on these data we can conclude that the anthracene ozonation in solid phase current out in two regimens, kinetic and diffusion.

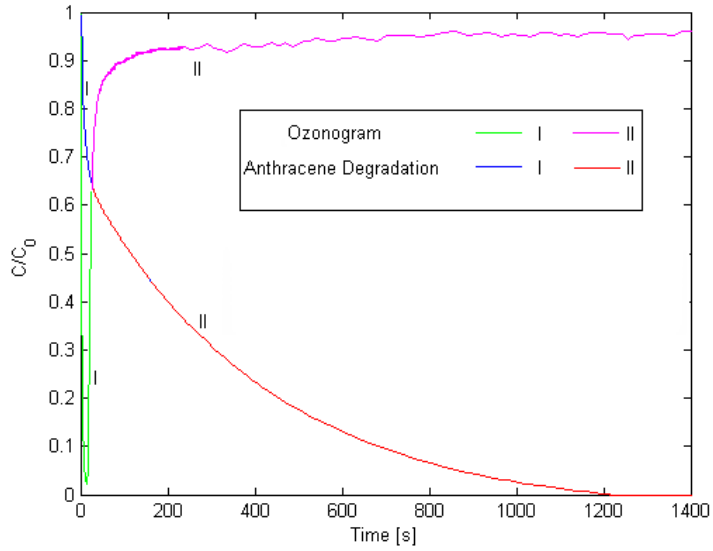



**Figure 4.** Ozonogram and anthracene degradation

## Conclusions

The obtained results confirm that the anthracene decomposition in the solid phase (in the model contaminated soil) proceeds with the simple ozonation up to 76 % based on the UV-VIS data, and decomposed completely based on the HPLC data during 20 min of ozonation. The by-products are destroyed completely during 70 min of ozonation.

A close relationship is obtained between anthracene decomposition curve and the ozonogram.

## References / Referencias

[1] B. Fouillet, P. Chambon, M. Castegnaro, N. Weill, Effects of Ozonation on Mutagenic Activity of Polyciclic Aromatic Hydrocarbons, Bull. Environment. Contaminant. Toxicology. 47 (1991) 1-7.

[2] C.A. Menzie, B.B. Potocki, J. Santodonato, Exposure to the carcinogenic PAHs in the environment, Environ. Science. Technology, 26 (1992) 1278-1284.

[3] J.B. Andelman, J.E. Snodgrass, Incidence and Significance of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Water Environments. Crit. Rev. Environ. Control, 4: (1974) 69-83.

[4] J.B Andelman, M.J. Suess. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Water Environment. Bull W.H.O, 43: (1970) 479-488.

[5] E.R Christensen, X. Zhang. Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Lake Michigan Determined from Sedimentary Records. Environment Science Technology, 27 (1993) 139-146.

[6] Carreón, et al., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Xochimilco Canals. Proceedings of the 3-th Iberoamerican Congress of Physics and Chemistry of Environment., Tlaxcala, México, October 6-10 (2003) 147-151.

[7] Saval, et al., Presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phenolic Compounds in Soil near Railway Proceedings of the 3-th Iberoamerican Congress of Physics and Chemistry of Environment, October 6-10, 2003, Tlaxcala, México, 78-82.
[8] A. Goi, M. Trapido. Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil: the Fenton Reagent Versus Ozonation, Environ. Technol., 25 (2004) 155-164.
[9] X. Wang, R. Bartha. Effects of Bioremadiation on Toxicity, Mutagenesis, and Microbiota in Hydrocarbon-Polluted Soils, in:. WiseD.L. and Trantolo D.J. (Eds.), Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils Marcel Dekker Publish, New York (1994), 175-197.
[10] K.S. Rahman, J. Trahira-Rahman, P. Lakshmanaperumalsamy, I.M. Banat. Towards Efficient Crude Oil Degradation by a Mixed Bacterial Consortium, Bioresource Technology, 85 (202) 257-261.
[11] N. Kulik, A. Goi, M. Trapido, T. Tuhkanen. Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Combined Chemical Pre-oxidatio abd Bioremediation in Creosote Contaminated Soil, Environ. Manag, 78 (2006) 382-391.
[12] R.J.Watts, S.E. Dilly. Evaluation of Iron Catalysts for the Fenton-like Remediation of Diesel-Contaminated Soils. Journal of Hazardous Materials, 51 (1996) 209-224.
[13] S. Kong, R.J. Watts,J.-H- Choi. Treatment of Petroleum-Contaminated Soils using Iron Mineral Catalyzed Hydrogen Peroxide, Chemosphere, 37(8) (1998) 1473-1482.
[14] R.J. Watts, D.R. Haller, A.P. Jones, A.L. Teel. A Foundation for the Risk-Based Treatment of Gasoline-Contaminated Soils Using Modified Fenton's Reactions, Journal of Hazardous Materials, B76 (2000) 73-89.
[15] H. Jung, , Y. Ahn, I.S. Kim, H. Choi., Effects of in-situ Ozonation on Indigenous Microorganisms in Diesel-Contaminated Soil, Abstracts of the Second International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for In-Situ Treatment of Soil and Groundwater, Toronto, Ontario; Canada (2002) 98.
[16] B.-T Lee,. K.-W., Kim. Ozonation of Diesel Fuel in Unsaturated Porous Media, Applied Geochemistry, 17(8): (2002) 1165-1170.

**Resumen**

En el presente trabajo se estudia la degradación de antraceno en fase sólida por ozonificación simple. El antraceno se encuentra de forma regular en suelos contaminados con otros compuestos poliaromáticos, por ésta razón se selecciónó como compuesto para la preparación de un suelo modelo contaminado (arena) con una concentración inicial de 3.24 mg/g. El suelo modelo se trató durante 90 min (con una concentración inicial de ozono de 16 mg/L). El nivel de degradación de antraceno se controlo por espectrofotometría UV-VIS y técnicas de HPLC. Basados en los datos de HPLC los resultados obtenidos confirman que el antraceno puede descomponerse completamente en la fase sólida empleando ozonificación simple durante 20 min con la correspondiente acumulación de subproductos.

**Palabras clave:** Ozono, Suelo Modelo, Degradación de antraceno.

## Introducción

Los hidrocarburos poliaromáticos (HPAs) se consideran como agentes contaminantes peligrosos enlistados como contaminantes prioritarios por la Agencia de protección ambiental estadounidense (EPA). Se sabe que la mayoría de los hidrocarburos poli aromáticos son compuestos tóxicos para los organismos vivos. Los HPAs se han encontrado en el aire, el suelo y el agua clasificándoseles como contaminantes asociados con actividad carcinogénica y mutagénica [1][2].Los HPAs se forman durante la pirolisis del petróleo a altas temperaturas (alrededor 700°C), en la síntesis de acetileno a partir de gas natural, etc. [3]. La presencia de HPAs ha sido detectada en la superficie marina y en mantos acuíferos alcanzando concentraciones hasta de 1.5 $\mu$g/ L [4]. Es importante enfatizar que se han encontrado concentraciones de HAPs de alrededor de 5 mg/ g en sedimentos de ríos [5][6], y en suelos contaminados alrededor de caminos ferroviarios de 1 a 4 mg/ kg [7] cubriendo de manera importante el medio ambiente [8]. El método más común para la remediación de sitios contaminados es la excavación acompañada de su posterior disposición en rellenos especiales o incineración. Sin embargo, la excavación seguida de cualquiera de estas tecnologías no pueden destruir los contaminantes, además la incineración puede provocar contaminación secundaria del agua y el aire. Estos métodos resultan insuficientes desde el punto de vista ambiental además de costosos. Los PAHs se consideran en cierto grado resistentes a la degradación por microorganismos [9][10]. Sin embargo, la susceptibilidad de los HAPs a la biodegradación depende de varios factores tales como la biodegradabilidad del hidrocarburo tratado en particular, su concentración, toxicidad, etc. Diversas investigaciones han reportado la eficiencia de la biodegradación en el caso particular del suelo [11][12] y de la combinación de la biorremediación con tratamientos de pre-oxidación [13][14]. El empleo de ozono y de procesos de oxidación avanzada (POA) para el tratamiento de suelo contaminado es un método eficiente desde el punto de vista ambiental [15][16].

En el presente trabajo se estudia la degradación de antraceno en fase sólida por ozonificación simple. El antraceno se encuentra de forma regular en suelos contaminados con otros compuestos poliaromáticos, por ésta razón se escogió como compuesto para la preparación de un suelo modelo contaminado (arena) con una concentración inicial de 3.24 mg/g. El suelo modelo se trató durante 90 min (con una concentración inicial de ozono de 16 mg/L). El nivel de degradación de antraceno se controlo por espectrofotometría UV-VIS y técnicas de HPLC.

## Metodología

### Preparación del suelo modelo contaminado

El suelo (arena) fue lavado de forma preliminar con agua destilada y etanol (durante 0.5h) bajo un mezclado continuo controlando el grado de lavado por variación del espectro UV, El suelo modelo (arena) fue contaminado con antraceno empleando una solución de etanol-antraceno (52.6 mg/L) que se mezcló con una muestra de suelo (40 g). LA distribución del antraceno y su concentración en la superficie de la arena se controló mediante medición de la variación de los espectros UV obtenidos de muestras posteriores a la extracción de antraceno durante 15 minutos. El suelo modelo (arena) posee una concentración inicial de antraceno de 3.24 mg/g.

**Procedimiento de ozonificación del suelo**

La ozonificación del suelo contaminado se efectuó en un microrreactor en lote de (50 mL) durante 90 minutos, usando un generador de ozono "AZCO" con una concentración inicial de ozono de 25 mg/L, con un flujo de 0.5 mL/min. Las mediciones de ozono en la fase gaseosa a la salida del reactor se realizaron mediante un analizador de ozono BMT930 conectado a una computadora personal. El analizador de ozono permite la detección de ozono en la fase gaseosa para medir el grado de ozonificación. La Figura 1 muestra el diagrama esquemático de la ozonificación.

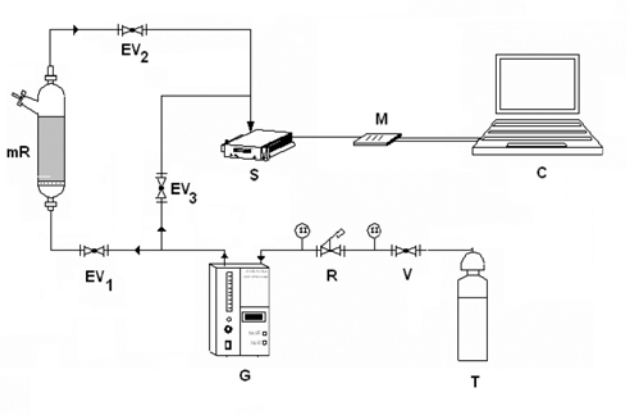



**Figura 1.** Diagrama esquemático del sistema de ozonificación (mR) el microrreactor, (T) tanque de oxígeno, (V) válvula de paso, (R) regulador, (G) generador de ozono, (EV1, EV2 EV3) by-pass con electroválvulas, (S) analizador de ozono, (M) sistema de adquisición de datos (C) CP

**Métodos analíticos**

Para analizar la descomposición del antraceno mediante espectrofotometría UV, se realizaron extracciones de muestras de suelo empleando etanol. Todos los extractos se analizaron por variación de la absorbancia UV-VIS a 190-340 nm en un espectrofotómetro (Perkin Elmer Lambda 2B) para obtener la información de la dinámica de descomposición del antraceno en el suelo (arena). El control de la descomposición de los HPAs así como de identificación de los productos finales se realizó por análisis HPLC. Ésta se efectuó en un cromatógrafo de líquidos Perkin Elmer serie 200 acoplado con un detector automático UV/VIS acompañado con una columna Nova-Pack C-18 250 x 4.6 mm con una fase móvil de agua-acetonitrilo-ácido fosfórico (40:59.9:0.1) para la determinación de la descomposición del antraceno y una mezcla (50:49:1) para la identificación de subproductos, en ambos casos se empleo un flujo de 0.8 mL/min.

**Resultados y discusión**

**Dinámica de la descomposición de antraceno**

Se efectuó la ozonificación del suelo modelo contaminado (arena) en el sistema de dos fases heterogéneo (ozono-suelo). Los resultados obtenidos confirman que el antraceno puede descomponerse por ozonificación simple de la fase sólida hasta en un 76% basados en los datos

de HPLC de los extractos en etanol (ver Figura 2). Como puede apreciarse de los datos, la descomposición de antraceno se efectuó durante 15 minutos de ozonificación. Después de 20 minutos sólo se observó la formación de subproductos. En la figura 2 se representa además la variación de la concentración de los subproductos. Se puede observar que estos compuestos se acumulan en un periodo entre 20 min a 40 min, después de 70 min solo se aprecia su descomposición.
Basados en los datos del HPLC podemos concluir que la descomposición de antraceno se lleva a cabo durante 20 minutos (98%) y la destrucción de subproductos (antroquinona y derivados del ácido ftálico) durante 70 min de ozonificación. Si se toma en cuenta que la concentración inicial de antraceno es alta (3.24 mg/g) y la concentración inicial de ozono baja (16 mg/L) entonces el grado de descomposición puede reducirse si se incrementa la concentración inicial de ozono.

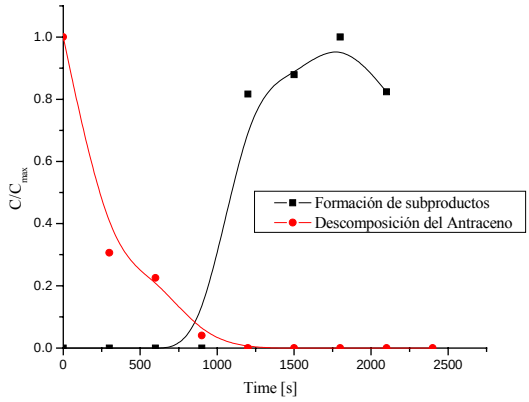



**Figura 2. Descomposición del antraceno y sus subproductos**

**Dinámica de la descomposición del antraceno analizada desde los datos del ozonograma**
La Figura 3 muestra la variación de la concentración del ozono a la salida del reactor (ozonograma) para tres casos, cuando el microrreactor esta completamente vacío, cuando contiene al suelo modelo (arena) sin presencia de contaminantes y cuando el microrreactor se llena con el suelo modelo contaminado con antraceno. Es importante notar que el área superior para cada una de las gráficas corresponde en el caso 1 a la cantidad de ozono empleada para llenar el microrreactor, en el caso 2 a la cantidad de ozono que ha sido absorbida por el suelo, en el caso 3 se ven involucrados los dos primeros casos además de la cantidad de ozono reaccionando con el antraceno y sus subproductos. En los casos 1 y 2 la concentración de ozono a la salida es igual a la concentración de entrada en un periodo corto, ambas gráficas alcanzan un valor normalizado máximo de 1, mientras que en el caso 3 la formación de subproductos provoca un consumo residual de ozono.

La Figura 4 muestra el ozonograma de la degradación de antraceno en el suelo modelo y la curva ajustada obtenida de los datos de HPLC para su descomposición. Es posible definir dos partes como I y II en el ozonograma y la curva de descomposición del antraceno. La parte I corresponde al régimen cinético de la ozonificación del antraceno, y la parte II corresponde al régimen de difusión de la reacción de ozono con antraceno. En base a estos datos podemos concluir que la ozonificación del antraceno en fase sólida se efectúa en dos regimenes , cinético y de difusión.

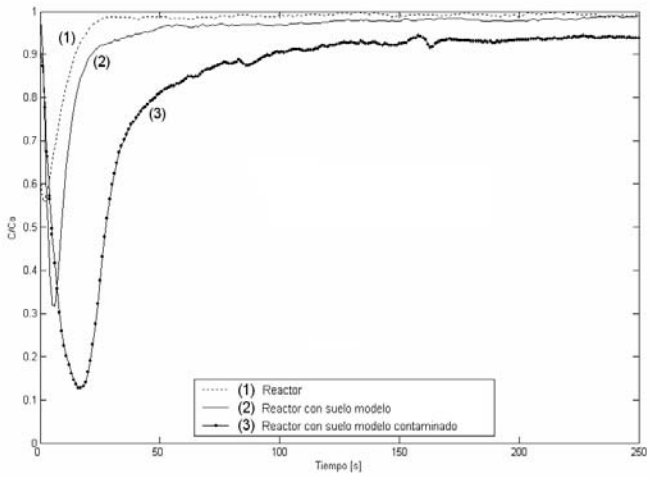



**Figura 3.** Ozonograma de (1) reactor vacío, (2) suelo modelo y (3) suelo modelo contaminado

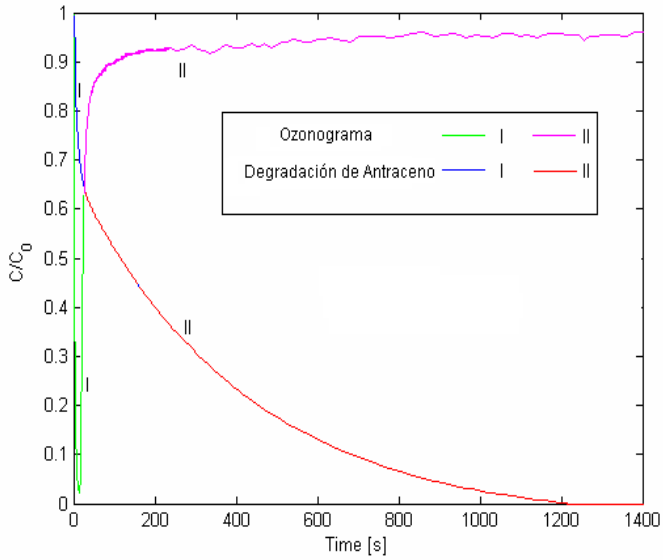



**Figura 4.** Ozonograma y curva de degradación del antraceno

## Conclusiones

Los resultados obtenidos confirman la descomposición de antraceno en la fase sólida (en el suelo modelo contaminado) se efectúo por ozonificación simple hasta en un 76% basados en los datos de UV-VIS y descomposición completa basados en los datos de HPLC durante 20 min de ozonificación. Los subproductos se destruyen por completo durante 70 minutos de ozonificación. Se obtiene una correlación entre la curva de descomposición del antraceno y el ozonograma.

***SS-CM***

# Simulation of the pollution of the Puentecillas de Guanajuato aquifer

# Simulación de la contaminación del acuífero de Puentecillas de Guanajuato

Mrs. Prof. Dr. / Profa. Dra. Irene Cano-Rodríguez

Universidad de Guanajuato

Página 1

Página 2

Página 3

Página 4

Página 5

Página 6

*SS-03*

# Coffee pulp soil pollution: Validation of liquids chromatograph methodology for caffein quantification

# Contaminación de suelos por pulpa de café: Desarrollo y validación de una metodología por cromatografía de líquidos para la cuantificación de cafeína

**Erandi ALCALÁ-S, .María del Carmen DURÁN-DOMÍNGUEZ, Marisela BERNAL-GONZÁLEZ**

Laboratorio de Tecnologías más Limpias del Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM

## Introducción

Desde hace más de dos siglos y hasta nuestros días, el café y el té se han mantenido como las bebidas más populares en el mundo. Siendo estas una fuente importante de metilxantinas como la cafeína, la teobromina y la teofilina. Estos alcaloides tienen efectos estimulantes sobre varios sistemas del cuerpo como el nervioso, gastrointestinal, cardiovascular, renal y respiratorio.

En años recientes la cafeína ha despertado interés, debido a que han salido al mercado alimentos "energéticos".Asi mismo ha habido una revaloración de fuentes naturales como lo son el café y las hojas de té (Marchei et al., 2004).

Es por ello que resulta importante determinar este alcaloide en diferentes muestras de alimentos ya que de esta forma se puede asegurar la calidad del alimento y por ende proteger al consumidor. Para corroborar la concentración de cafeína en los alimentos, la AOAC (Horwitz, 2000) tiene metodologías montadas y estandarizadas. Estas metodologías requieren de tiempos largos y de reactivos costosos y que generan residuos, por lo que se ha planteado la validación de una metodología cromatográfica que permita realizar ese seguimiento de manera más efectiva y económica.

El propósito de esta investigación es el desarrollo y validación de un método por cromatografía de líquidos de alta resolución, CLAR (HPLC, por sus siglas en inglés), para la medición de cafeína en materiales biológicos tomando como ejemplo el café y té negro y comprar esta metodología con lo que establece la AOAC (Horwitz, 2000).

## Objetivos

- ✓ Validar una metodología cromatográfica para medir cafeína en materiales biológicos
- ✓ Probar la metodología validada en café y té negro como materia prima
- ✓ Comparar los resultados con la metodología actualmente estandarizada.

**Experimentación**

*Material*

Agua desionizada, metanol grado cromatográfico y ácido acético usado para la fase móvil. La fase móvil a pH 3 se filtra al vacío (0.45 μm) y se desgasifica en un baño ultrasónico durante 10min antes de usarla.

Estándar de cafeína. La solución madre (100mg $L^{-1}$) se prepara con metanol grado cromatográfico, así como las demás diluciones para la curva patrón.

Muestras de café y té negro de un tamaño de partícula 600 μm

*Procedimiento*

Se inyectan por triplicado 20 μL de las muestras y de las soluciones estándar en la columna C8 por medio de un automuestrador. La fase móvil consiste de Agua-ácido acético a pH 3/ Metanol (70:30 v/v). El flujo de la fase móvil es de 1mL $min^{-1}$. La cafeína se detecta a 273nm.

*Preparación de la muestra*

Las muestras de café y de té se muelen y tamizan.

*Método de extracción*

Se pesan aproximadamente 2g a los que se agregan 150 mL de agua desionizada y se calienta a reflujo durante 1h. Se enfría y se filtran 20 mL en un filtro de jeringa de 0.2μm, haciendo las diluciones adecuadas para su determinación.

Se pesan 100 mg y se disuelven en 50 mL de agua grado cromatográfico. Se colocan en el sonificador por 30 minutos hasta la disolución completa. Se filtran a través de un filtro de jeringa 0.45l μm. Del filtrado se toman 2 mL y se diluyen a 20 mL con agua grado cromatográfico y se inyecta al sistema de cromatografía (Tzanavaras y Themelis, 2006).

*Metodología estándarizada del AOAC: Método de Bailey-Andrew (*Horwitz, 2000)

Se pesan 2 g de muestra , 5 g de MgO y 150-200 mL de agua en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Se calienta hasta ebullición durante 45 min. Se adiciona agua cuando sea necesario para evitar la formación de espuma. El peso final de agua debe ser menor de 100. Se enfría a temperatura ambiente, se mezcla perfectamente y se tara a peso constante de 105 g de muestra.

Se filtra y se recuperan 50 mL de disolución en una probeta graduada (equivale a la mitad del peso de la muestra). Se transfiere la solución a un embudo de separación de 125 mL y se lava con 2 mL de agua. Se adicionan 4mL de ácido sulfúrico (1+9), se extrae con 5 porciones de 10 mL de cloroformo agitando vigorosamente durante 1 min en cada extracción. Se debe permitir que la emulsión se separe y luego se drena el cloroformo en un embudo de 125 mL. Se añaden 5mL de

una solución de KOH al 1%. Se agita vigorosamente por un minuto permitiendo que la emulsión se separe y se drena el cloroformo a través de algodón dentro de un frasco de Kjeldahl. Se extrae la solución de KOH con 5mL de cloroformo y se añade en el frasco Kjeldahl. Para digerir los frascos se añaden 1.9±0.1g de sulfato de potasio, 40±10mg de HgO, 2.0±0.1mL de ácido sulfúrico, se añaden perlas de ebullición y se lavan los cuellos de los frascos con 3 mL de cloroformo. Se colocan los frascos en el digestor y se procede de acuerdo con la metodología de micro-Kjeldahl. Para obtener el valor correcto, se debe considerar que 1mL 0.02N de ácido = 0.971 mg de cafeína (Horwitz, W, 2000).

***Resultados***

El desarrollo del método está siendo validado en términos de linealidad, límite de detección, precisión, exactitud y estabilidad del compuesto a través del tiempo a dos diferentes temperaturas (temperatura ambiente y 4ºC) (Anónimo, 1994).

Para evaluar la linealidad se realizó una curva patrón, en donde se evaluaron 14 concentraciones que fueron de 5-100ppm y se integraron respecto a la altura del pico. En la Figura 1 se muestra la curva de calibración.

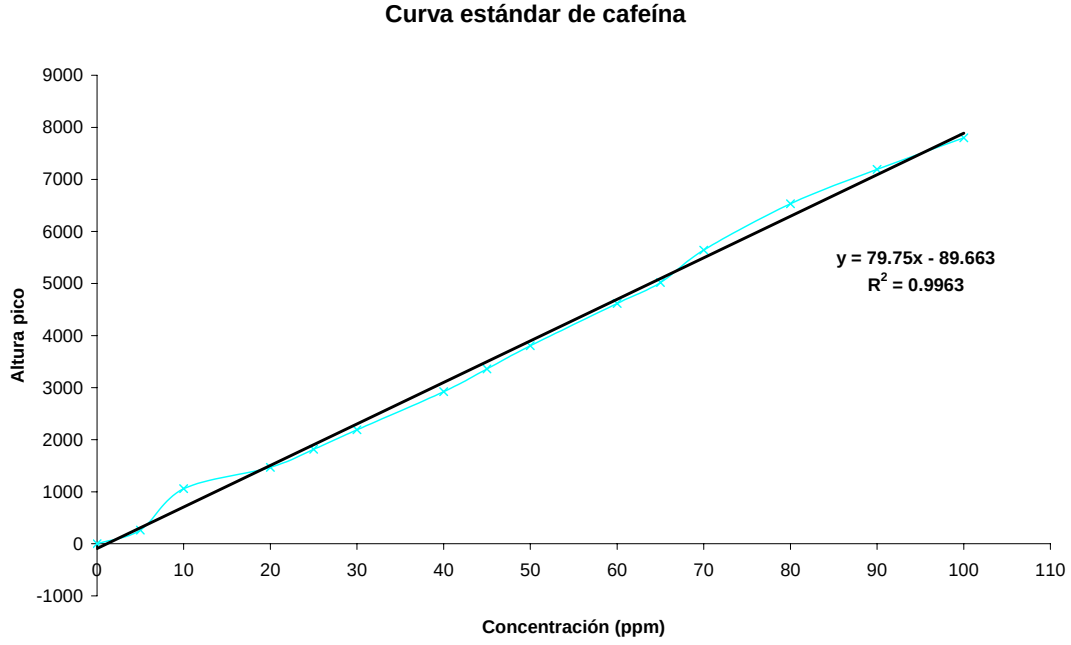



Figura 1 Curva de calibración para cafeína

La precisión fue evaluada por el cálculo de la desviación estándar de 5 inyecciones consecutivas de la concentración media (50ppm) El valor de la desviación fue de 39.77 con un coeficiente de variación de 0.41.

*Análisis de muestras*

Los resultados mostrados en la Tabla 1 son resultados preliminares ya que se está evaluando el % de extracción para corroborar la bondad del método.

Actualmente se está probando la segunda metodología para la extracción y se están haciendo pruebas de degradación de la cafeína con dos diferentes solventes (metano y agua) a dos distintas temperaturas (20 y 4ºC).

Tabla 1. Determinación de cafeína en muestras biológicas

| CAFÉ | altura | concentracion ppm |
|---|---|---|
| 647 | 4119 | 52.7732038 |
| 648 | 3761 | 48.2841755 |
| 649 | 4072 | 52.1838621 |
| 650 | 3939 | 50.5161505 |
| promedio | 3972.75 | 50.939348 |
| desvstd | 160.433527 | 2.01170567 |
| cv | 6.47886644 | 0.07944663 |
| TE NEGRO | altura | concentracion ppm |
| 652 | 5422 | 69.1117618 |
| 653 | 5834 | 74.277906 |
| 654 | 5801 | 73.8641129 |
| 655 | 5653 | 72.0083135 |
| promedio | 5677.5 | 72.3155235 |
| desvstd | 187.638837 | 2.35283809 |
| cv | 6.20137972 | 0.0765513 |

**Referencias**


- ✓ Anónimo. 1994. Búsqueda en redes internacionales (Internet). Dirección electrónica: www.fda.gov/CDER/GUIDANCE/ cmc3.pdf
- ✓ Horwitz, W. 2000. Association of Official Analytical Chemists (AOAC) Official Methods of Analysis. Pub. ADAC, 17$^{th}$Ed, Washington D.C. EEUUA.
- ✓ Marchei, E., Pellegrini, M., Pacifici, R., Palmi, P., Pichini, S. 2004. Development and validation of a high-performance liquid chromatography–mass spectrometry assay for methylxanthines and taurine in dietary supplements. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 37:499–507
- ✓ Tzanavaras, P.D., Themelis, D:G. 2006. Development and validation of a high-throughput high-performance liquid chromatographic assay for the determination of caffeine in food samples using a monolithic column. *AnalyticaChimica Acta.*

*SS-04*

# Recycling of soil polluting residues: Biodegradable chitin sponge from shrimp wastes

# Revalorización de residuos que contaminan los suelos: Esponja de quitina biodegradable a partir de residuos de camarón

**Ronny FLORES[1], Keiko SHIRAI[2], Carmen DURAN-DE-BAZUA[1]**

[1]Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México
Paseo de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F. Tel. (+52-55) 5622-5300 to 04, Fax (+52-55) 5622-5303, e-mail: mcduran@servidor.unam.mx
[2]Departamento de Biotecnología, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

## Abstract
Chitin sponges were obtained from shrimp residues using green chemistry procedures. Partial deproteinization was performed by grinding fresh residues with water during 30s in a food blender obtaining 39.3% d.b. partial deproteinized cephalothorax (PDC). Protein reduction in this step was 80%, with 49% of mineral salts (measured as ashes), 77% fat, and 41% being chitin product. To separate chitin from PDC, a mixture of 8.75 mL MeOH, 16.25 mL water, and 25g of $CaCl_2$ was used (solvent MAC) per gram of PDC. Chitin dissolved in MAC under mechanical agitation to form a sponge, which had an overall composition of 42% chitin, 46% ashes, and 11% proteins. Chitin sponge weathering and biodegradation tests showed that during 30 days, the sponge is stable at ambient conditions in southern Mexico City environment, and when placed in compost-soil mixtures is degraded in about two weeks. These results open new possibilities to the recycling of crustacean residues.

**Key Words**: Chitin, foams, shrimp residues, biopolymer

## Resumen
Este trabajo presenta las bases de un nuevo método alternativo para obtener películas y esponjas de quitina de forma amigable y no degradante. El proceso consiste en la desproteinización parcial del cefalotórax de camarón mediante licuado con agua durante 30 s. Se obtuvo 39.3% b.s. de cefalotórax parcialmente desproteinizado (CPD). Las proteínas se redujeron en un 80%, las sales minerales en 49% (como ceniza), la grasa en un 77% y permaneció 59% de la quitina. Del CPD se extrae la quitina con un disolvente que es una mezcla de 8.75 mL MeOH, 16.25 mL $H_2O$ y 25g $CaCl_2$ (disolvente MAC) por gramo de CPD. Se obtiene quitina en disolución que mediante agitación mecánica se forma espuma. Se precipita la quitina espumosa en aire húmedo y se obtiene esponja de quitina. La composición de la espuma de quitina es: 42% de quitina, 46% de cenizas y 11% de proteínas. La esponja es estable a la intemperie pero se descompone en el suelo en un par de semanas. La esponja de quitina puede ser adecuada para fabricar envases desechables como los elaborados con espuma de PS con la ventaja de que son fácilmente biodegradables.

**Palabras clave**: Quitina, espumas, desechos de camarón, biopolímero

## Introducción

La quitina, poli(*N*-acetil-D-glucosamina), ha despertado en las últimas décadas un gran interés como biopolímero, por su abundancia, biodegradabilidad y no toxicidad (Khor, 2202; Ravi Kumar, 2000). La quitina es altamente insoluble en agua y en la mayoría de solventes orgánicos debido a los abundantes puentes de hidrogeno que presenta, esto ha hecho que sea difícil de aprovechar. Una de las fuentes principales para la obtención de quitina es el exoesqueleto de los crustáceos. El exoesqueleto, compuesto mayoritariamente de quitina, proteínas y carbonatos, se trata con soluciones ácidas para eliminar las sales minerales y con bases para extraer las proteínas y así obtener la quitina. Pero también el tratamiento ácido acorta las cadenas de quitina y el básico produce desacetilación (Percot y col., 2003). Para obtener una esponja, la quitina se disuelve en una mezcla de *N*,*N*-dimetilacetamida-5% LiCl, (DMAc/5%LiCl) y forma un gel al coagular con agua. La esponja de quitina se obtiene luego de liofilizar el gel (Yusof y col., 2004) pero este disolvente es peligroso para la salud humana Un disolvente para quitina menos tóxico es la solución saturada de cloruro de calcio en metanol (Mitsunori y Toshihisa, 1995). El gel de quitina se forma al coagular con agua la quitina disuelta en la solución metanol-cloruro de calcio. Liofilizando el gel se consigue la esponja de quitina.

Este trabajo investiga una manera diferente de obtener quitina del cefalotórax de camarón, que consiste en disolver a la quitina contenida en el cefalotórax para extraerla. Es un método menos agresivo. Además, se obtiene esponja de quitina de forma más sencilla sin necesidad de liofilizar. También, se estudian las mejores condiciones de extracción y se analiza la estabilidad de la quitina extraída.

## Experimental

### Reactivos

Todos los reactivos utilizados son de grado analítico (J. T. Baker, México), a excepción del cloruro de calcio anhidro, que es de grado comercial utilizado como deshumidificador (*Cero humedad*, Industrias Ralc, México). Para utilizarlo se disuelve el cloruro de calcio en agua destilada, se filtra y se recristaliza. Se seca a 160°C durante cinco horas. La materia prima para la extracción de quitina es el cefalotórax de camarón (CC) fresco que se obtiene en el mercado local de la Ciudad de México cuyo destino son los tiraderos municipales que contaminan los suelos.

### Caracterización

La caracterización de los productos obtenidos se hace de acuerdo a la metodología propuesta por la AOAC (1980). La quitina se cuantificó según el método de Black y Schwartz (1950).

### Disolvente metanol-agua-cloruro de calcio (MAC)

Se someten a reflujo 10 gramos de cloruro de calcio anhidro con el agua y el metanol en las cantidades que se van a ensayar (Tabla 1), con calor moderado hasta que se disuelve completamente el cloruro.

**Tabla 1. Diseño factorial de segundo orden para el grafico de contorno del disolvente MAC**

| Variables en unidades originales | | Variables en unidades codificadas | |
|---|---|---|---|
| **MeOH, mL** | **$H_2O$, mL** | **$X_1$** | **$X_2$** |
| 3.0 | 6.0 | -1 | -1 |
| 3.0 | 7.0 | -1 | +1 |
| 4.0 | 6.0 | +1 | -1 |
| 4.0 | 7.0 | +1 | +1 |
| 3.5 | 6.5 | 0 | 0 |
| 3.5 | 7.2 | 0 | 1.414 |
| 4.2 | 6.5 | 1.414 | 0 |
| 3.5 | 5.8 | 0 | -1.414 |
| 2.8 | 6.5 | -1.414 | 0 |

**Desproteinización por licuado**

100 g de CC fresco se licua en una licuadora doméstica marca *Osterizer* de una velocidad con 200 mL de agua destilada durante 30 segundos. Se elimina el agua por filtración y se vuelve a licuar con la misma cantidad de agua por 30 segundos. Se filtra y se seca en una estufa eléctrica a 60°C durante 18 horas. Se pesa y se calcula el porcentaje de desproteinización como pérdida de peso en base seca.

**Extracción de quitina**

En un vial de 40 mL de capacidad con tapa hermética se pesan 0.4 g de CPD y se vierten 10 mL del MAC que se va a probar (Tabla 1). Se tapa, se homogeniza y se deja en reposo durante tres días. Se filtra con un filtro prensa. Se adiciona al filtrado (solución QUIMAC) 50 mL de agua destilada fría para que precipite la quitina. Se filtra al vacío con una membrana *Millipore* y se lava con 50 mL de agua destilada. Se seca a 60°C durante dos horas y se pesa la película obtenida. Se calcula el porcentaje de película de quitina extraída del CPD.

**Formación de esponja de quitina**

10 g. del filtrado QUIMAC se agita mecánicamente hasta formar espuma. La espuma se coloca dentro de una caja petri pequeña y se guarda en una cámara de humidificación[1] con una humedad relativa mayor al 90% para que el cloruro de calcio, que es higroscópico, absorba agua del ambiente y la quitina precipite en forma de esponja. Al día siguiente, con una micropipeta, se extrae todo el licor formado dejando en la caja petri la esponja de quitina. Se lava con agua destilada para eliminar el residuo de disolvente y se seca al ambiente.

**Resultados y discusión**

**Desproteinización por licuado**

Por este método se logra elimina la mayor cantidad de proteínas, grasas y pigmentos (Figura 1) y se obtiene CPD adecuado para el siguiente paso de extracción. En cefalotórax fresco es más fácil la eliminación de proteínas (Singer y Wooten, 2003), se eliminan las débilmente asociadas (No y

[1] La cámara de humidificación es un desecador de vidrio cubierto el fondo con agua destilada acoplado un termómetro en la tapa y mantenido a temperatura ambiente

col., 1989). Alrededor de 2/3 partes de las proteínas presentes en el CC son así removidas. Las proteínas que persisten son proteínas más fuertemente enlazadas que permanecen unidas a la quitina aún después de un tratamiento alcalino intensivo (Chang y Tsai, 1997). Las condiciones suaves de desproteinización por licuado no son agresivas con la molécula de quitina.

**Extracción de quitina**

La solución de cloruro de calcio en metanol se puede utilizar para extraer quitina del CPD con la ventaja de que se obtiene quitina disuelta lo que facilita su posterior utilización. La mayor extracción de quitina se obtiene con la relación 10 g de $CaCl_2$, 3.5 mL de MeOH y 6.5 mL de $H_20$ para 0.4 g de CPD.

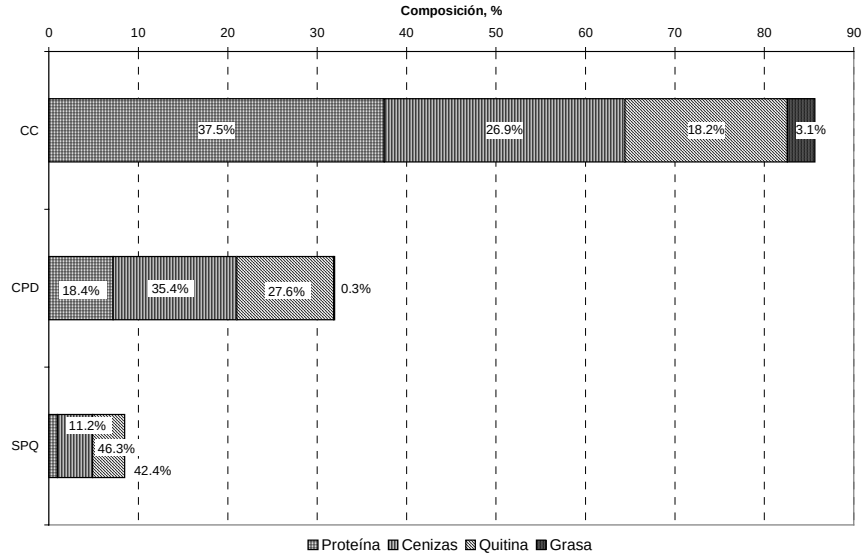



**Figura 1. Composición de cefalotórax de camarón (CC), cefalotórax parcialmente desproteinizado (CPD) y esponja de quitina (SPQ). En la esponja de quitina el contenido de cenizas se calculo por diferencia después de determinar proteína y quitina**

En la α-quitina está presente el enlace de hidrógeno *O−H•••O* entre dos unidades de glucosamina ligadas y el enlace *N−H•••O* del grupo acetilamino y el carbonilo de dos cadenas adyacentes que le confieren a la molécula alta insolubilidad al agua (Muzzarelli, 1977). Dependiendo del número de puentes de hidrógeno la quitina presentará regiones hidrofílicas o hidrofóbicas. Para poder disolver a la quitina el disolvente MAC rompe los puentes de hidrógeno y forma un complejo soluble quitina-sal de calcio que modifica el arreglo de las regiones hidrofóbicas e hidrofílicas cambiando la estructura cristalina de la quitina (Reeves y Chen, 2003). El proceso es reversible pues al adicionar agua el calcio sale de la molécula de quitina y esta regenera los puentes de hidrogeno y precipita. El agua reemplaza al disolvente de cloruro de calcio y la quitina forma un gel con el agua, Se piensa que el metanol ayuda a transportar al cloruro de calcio dentro de la estructura de la quitina para que rompa los puentes de hidrogeno, al ser la quitina altamente hidrofóbica el cloruro disuelto en agua tiene dificultad en acceder a esos sitios. El cloruro de calcio es poco soluble en metanol por lo que necesita del agua para poder disolverse adecuadamente. Debido a las condiciones suaves de disolución el peso molecular y el grado de

acetilación de la molécula de quitina se espera que no se vean afectados. El disolvente una vez utilizado se puede recuperar para volver a preparar más disolvente.

En el grafico de contorno (Figura 2) el efecto positivo del agua es aproximadamente el doble del metanol, hay un ligero efecto positivo de la interacción entre el agua y el metanol. La región de mayor disolución de quitina se encuentra entre 6.5 – 7.0 mL de agua y 3.5 – 4.2 mL de metanol con 10 g de cloruro de calcio.

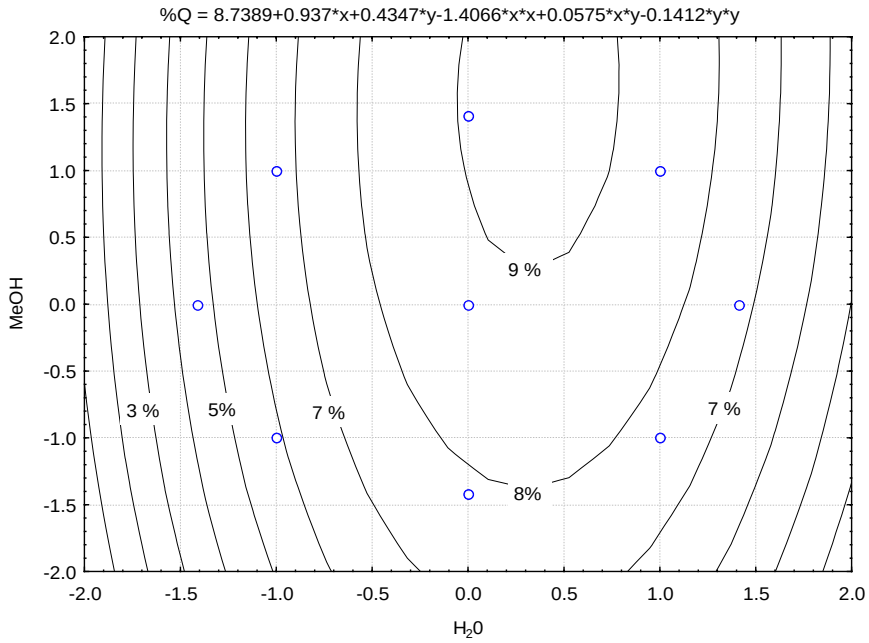



**Figura 2. Gráfico de contorno para la extracción de quitina del cefalotórax de camarón parcialmente desproteinizado con diferentes relaciones de disolvente MAC durante tres días. Las variables están en unidades codificadas**

**Formación de esponja de quitina**

La formación de esponja de quitina a partir de soluciones de quitina de cefalotórax de camarón en cloruro de calcio es un método alternativo más sencillo que la liofilización. La presencia de demasiada proteína dificulta la disolución de la quitina pero son necesarias para la formación de espuma de quitina. Las proteínas son extraídas del cefalotórax por el disolvente MAC junto con la quitina.

La esponja de quitina es estable a la intemperie pero se degrada con facilidad en tierra de composta (Flores, 2004). La esponja de quitina puede ser un adecuado sustituto para la espuma de poliestireno para elaborar platos y bandejas desechables con la ventaja de ser de fácil biodegradación.

**Agradecimientos**
El primer autor agradece a la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM la beca doctoral otorgada.

**Bibliografía**

**AOAC. Horwitz, W. (Ed.).** 1980. *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, 13a Ed., Pub. AOAC Intl. Washington, DC, USA

**Black, M., Schwartz, H.** 1950. Estimation of chitin and chitin nitrogen in crawfish waste and derived products. Analyst 75, 185-189

**Chang, K., Tsai, G.** 1997. Response surface optimization and kinetics of isolating chitin from Pink Shrimp (*Solenocera melantho*) shell waste. Journal of Agricultural and Food Chemistry 45, 1900-1904

**Flores, R.** 2004. *Bioplástico de quitina*. Tesis de Maestría en Ciencias, UNAM, Distrito Federal, México

**Khor, E.** 2002. Chitin: A biomaterial in waiting. Current Opinion in Solid State & Materials Science 6, 313-317

**Ravi Kumar, M.N.V.** 2000. A review of chitin and chitosan applications. Reactive & functional Polymers 46, 1-27

**Mitsunori, L., Toshihisa, K.** 1995. Preparation of chitin sponge, chitin paper and chitin film. Patente No. JP7316202, Japón

**Muzzarelli, R.** 1977. *Chitin*. Pergamon Press, Londres, Reino Unido

**No, H., Meyers, S., Lee, K.** 1989. Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. Journal of Agricultural and Food Chemistry 37, 575-579

**Percot, A., Viton, Ch., Domard, A.** 2003. Optimization of chitin extraction from shrimp shells. Biomacromolecules 4, 12-18

**Reeves W., Chen, L.** 2003. Regenerated carbohydrate foam composition. Patente No. US2003/0143388, EEUUA

**Singer, N y Wooten, J.** 2003. Method of extracting chitin from the shells of exoskeletal animals. Patente No. US2003/0060610, EEUUA

**Yusof, N., Lim, L., Khor, E.** 2004. Flexible chitin films: structural studies. Carbohydrate Research 339, 2701-2711

***SS-05***

# Shrimp residues assessment: Sea bass feelots tests (*Centopomus undecimalis*) using pigmented fish oil

# Revalorización de residuos de camarón: Pruebas con robalos (*Centopomus undecimalis*) usando aceite de pescado pigmentado

Mauricio GUTIÉRREZ-CABELLO[1], Adolfo SÁNCHEZ-ZAMORA[2], Gabriela GAXIOLA-CORTÉS[2], Luis CHEL-GUERRERO[3], Rolando S.GARCÍA-GÓMEZ[1] y Carmen DURÁN-DE-BAZÚA[1]

1) Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental. Facultad de Química, UNAM. Edificio E. Lab. 301. Apartado postal 70-305. Coyoacán, 04510 México D. F.

2) Unidad Multidisciplinaria de Investigación y Docencia de la Facultad de Ciencias de la UNAM. Puerto de abrigo S/N, Puerto de Sisal, Hunucma, 97355 Yucatán, México

3) Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Yucatán. Av. Juárez 421. Ciudad Industrial, 97788 Mérida, Yucatán, México

**RESUMEN**

El color rojo característico de los salmónidos es originado por la retención de pigmentos en el tejido muscular. Este color es un parámetro muy importante para determinar la calidad de los mismos, ya que dependiendo del impacto visual que genere, será la aceptación que se tenga por parte de los consumidores, además del valor nutritivo que le confiere a los propios peces y a sus consumidores. Algunas variedades de peces, como los salmónidos, las truchas arcoíris u otras especies de interés económico, no pueden sintetizar pigmentos de *novo*, por lo cual deben adquirirlos en la alimentación que consumen o que se les suministra en cautiverio, por lo que para pigmentar a estas especies se emplea normalmente un carotenoide del género de las xantófilas denominado astaxantina. Es factible encontrar este colorante en subproductos de crustáceos como lo es el cefalotórax de camarón. Esta investigación tuvo como objetivo principal la obtención de pigmentos carotenoides (astaxantina) a partir de harinas del cefalotórax de camarón extraídas con aceite comestible. Con ellos, se elaboraron dietas en las que el aceite requerido se substituyo por el pigmentado. Con las dietas se alimento a una especie capturada, robalo blanco (*Centropomus undecimalis*), verificando si el pigmento del aceite apoya su mejor desarrollo y si se logra la pigmentación de su "carne". Una vez adquiridas las cabezas de camarón, fueron secadas, molidas y tamizadas para posteriormente realizar un análisis bromatológico (determinación de proteína, grasa, cenizas y fibra). Se procedió a la desmineralización de las harinas empleando EDTA disódico en una concentración 0.5 M. La concentración de los pigmentos fueron determinados tanto en las harinas desmineralizadas como en las harinas enteras, realizando una extracción sólido-liquido a contracorriente en tres etapas con aceite de pescado a 65ºC, en una relación harina:aceite de 1:10 en ausencia de luz. Los resultados arrojados determinaron que al emplear harina entera se obtuvieron valores de 76.13 ± 4.736 mg de pigmento / g de harina entera y de 2.53 ± 0.135 mg de pigmento / mL de aceite de hígado de bacalao blanco, mientras que con la harina desmineralizada se obtuvieron valores de 115.01±5.79 mg de pigmento / g de harina desmineralizada y de 4.16 ± 0.075 mg de pigmento / mL de aceite de hígado de bacalao blanco. La biodisponibilidad del pigmento fue probada mediante un bioensayo con robalos (*Centopomus undecimalis*) en la Unidad Multidisciplinaria de Investigación y Docencia de la Facultad de

Ciencias de la UNAM en el puerto de Sisal, Yucatán. El pigmento se incorporo en dos diferentes concentraciones (75 y 100 miligramos por kg de dieta), teniendo dos controles, uno con cero pigmento y otro con 75 mg/kg de pigmento comercial. A la semana 14 se observo una pigmentación parcial del tejido muscular de los robalos, por lo que el bioensayo continuará hasta lograr alcanzar coloraciones semejantes a la de los salmonidos. Queda por realizar la rapidez de crecimiento de los peces (aumento de masa muscular) con respecto a los controles y cuantificar la cantidad de pigmento retenido en el tejido muscular así como mediante un análisis sensorial, determinar si hay cambios en el sabor, por parte de un panel de jueces entrenados.

Palabras clave: Astaxantina, robalo, cefalotórax de camarón

**ABSTRACT**

The characteristic red color of the salmon is due to the accumulation of a pigment in its muscular tissue. This color is very important to determine the quality of them, because depending on the visual effect it has, is the acceptance it will have among the consumers. Besides, it is related to the nutritional value for the fishes and the consumers themselves. Some varieties of fish, such as the salmon, the rainbow trout and other species of economic interested can not synthesis *novo pigments*, therefore they get it through the food they eat or that is given to them in captivity. To give color to these species a carotene protein from the astaxanthines type is generally used, it is called astaxanthin. This substance can be found in the by products of the crustaceans such as the shrimp cephalotorax. This research work had as its main objective, obtaining of carotenes pigments (astaxanthin) from the flour of the shrimp cephalotorax extracted with eatable oil. These pigments were used to prepare food in which the required oil was replaced by a mixture of oil and the pigments. This mixture was feed to white sea bass (*Centropomus undecimalis*) captured, in order to verify if the pigment of the oil helps for a better growing and if the "meat" is colored. The shrimp cephalotorax were dried, blended and sieved to afterwards make a bromatological analysis (determination of proteins, fat, ashes and fiber). The flour was demineralized with EDTA 0.5 M. The amount of pigments was determined in the demineralized flour as web as in the entire flour, by a solid-liquid crosscurrent extraction in three phases with fish oil at a temperature of 65ºC, in a ration flour:oil of 1:10 in the absences of light. The results showed that entire flour had 76.13 ± 4.736 mg of pigment / g of flour and 2.53 ± 0.135 mg of pigment / mL of white cod liver oil. The results for the demineralized flour wwere 115.01±5.79 mg of pigment / g of demineralized flour and 4.16 ± 0.075 mg of pigment / mL of white cod liver oil. The pigment bioavailability was tested by a biotest with sea bass (*Centopomus undecimalis*) in the Multidisciplinary Unit of Research and Education of the Faculty of Science of the UNAM in the Sisal Port, in the state of Yucatan in Mexico. The pigment was added to the food in two different concentrations (75 and 100 miligrams per kg of food), two controls were used, one with no pigment added and the other with 75 mg/kg of comercial. pigment At week 14th a partial pigmentation was seen in the muscular tissue of the sea bass, therefore the experiment is still being held in order to achieve a color more similar to the one the salmons have. It also remains to determine the growing speed of the fishes (increase of muscular mass) compared to the controls and quantified tha amount of pigment hold in the muscular tissue, as well as a sensorial analysis to determine if there is a change in the original taste of the sea bass.

Key words: Astaxantine, sea bass, shrimp cephalotorax

## INTRODUCCIÓN

En México, la explotación del camarón ocupa el cuarto lugar dentro de las industrias pesqueras de mayor producción a nivel nacional, representando en la actualidad una importante fuente de divisas para el país. Los residuos generados durante el descabezado pueden ser una fuente de recursos muy importantes, ya que la cabeza o cefalotórax de camarón contiene una gran cantidad de nutrimentos, destacando las proteínas de alta calidad, la quitina y los pigmentos. De estos últimos, las astaxantinas poseen un gran valor económico para la industria acuícola, ya que los productores de salmones, de truchas arcoiris y de otras especies acuícolas de baja comercialización se encuentran interesados en brindar al consumidor coloraciones idénticas a las que adquieren en su hábitat natural o que puedan ser empleadas mediante colorantes naturales mediante su alimentación, ya que, dependiendo de la pigmentación que presenten, tendrán una mayor o menor aceptación por parte de los consumidores, incrementándose consecuentemente su valor comercial. (García, 1997). El pigmento preferido por los industriales y/o consumidores de estas especies es la astaxantina natural, sin embargo, como su fuente de obtención se encuentra muy limitada, utilizan alternativamente la astaxantina sintética, la cual fue aprobada en mayo de 1995 por la United States Food and Drug Administration (FDA), en dosis que oscilan entre los 35-75 mg de astaxantina/kg de alimento y la cual es producida por la compañía Hoffman-La Roche (empresa suiza), con un costo que fluctúa entre los 200 y 250 US dólares por g. El costo del pigmento eleva de un 10-15 % el costo total de la formulación para las dietas de estas especies, siendo en muchas ocasiones, no accesible la compra del pigmento sintético, por lo que es necesario recurrir a otra fuente de obtención del pigmento más viable y accesible para los productores (Johnson y Gil-Hwan, 1991; Fang y Chiou, 1996). En este sentido, el robalo, es una especie accesible que se captura en las aguas del Golfo de México, especialmente en las zonas de los estados de Campeche y Yucatán y fácilmente adaptables a los estanques de crecimiento, por lo que si estos peces pudieran pigmentarse como ocurre con las truchas salmonadas su valor comercial aumentaría mejorando la calidad de vida de los pescadores de los estados de Campeche y Yucatán, ya que varios estudios han mostrado que los peces pueden pigmentarse incluyendo crustáceos y desechos procesados de crustáceos en sus alimentos (Satio y Regier, 1971). Debido a esto, la presente investigación está dirigida a determinar el efecto de los pigmentos obtenidos del cefalotórax de camarón en el desarrollo del color, el crecimiento, la conversión del alimento y la supervivencia de robalos pescados en las aguas del Golfo de México y adaptados a cautiverio en estanques acuícolas, para explorar la posibilidad de obtener robalos más atractivos para los consumidores, evaluando si la adición del pigmento obtenido del cefalotórax de camarón a la dieta pudiera reducir el costo del alimento y así poder cultivarlos a un menor costo dando además un valor nutritivo mucho mayor por la presencia de estos antioxidantes naturales (astaxantinas). La extracción, cuantificación, purificación e identificación del pigmento se llevó a cabo en los laboratorios E-301 del Edificio E y B-201 de Tecnologías más Limpias, del Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental (PIQAyQA) (ambos de la Facultad de Química de la UNAM). La extracción del pigmento para su aplicación en las dietas se realizó en la Facultad de Ingeniería Química de la UADY, en Mérida Yuc. El bioensayo se llevó a cabo en los estanques de la Unidad Multidisciplinaria y de Docencia de Facultad de Ciencias de la UNAM, ubicada en el Puerto de Sisal Yuc.

## METODOLOGÍA

El desarrollo de esta investigación está dividida en las tres siguientes etapas resumida en los Diagramas 1 a 3.

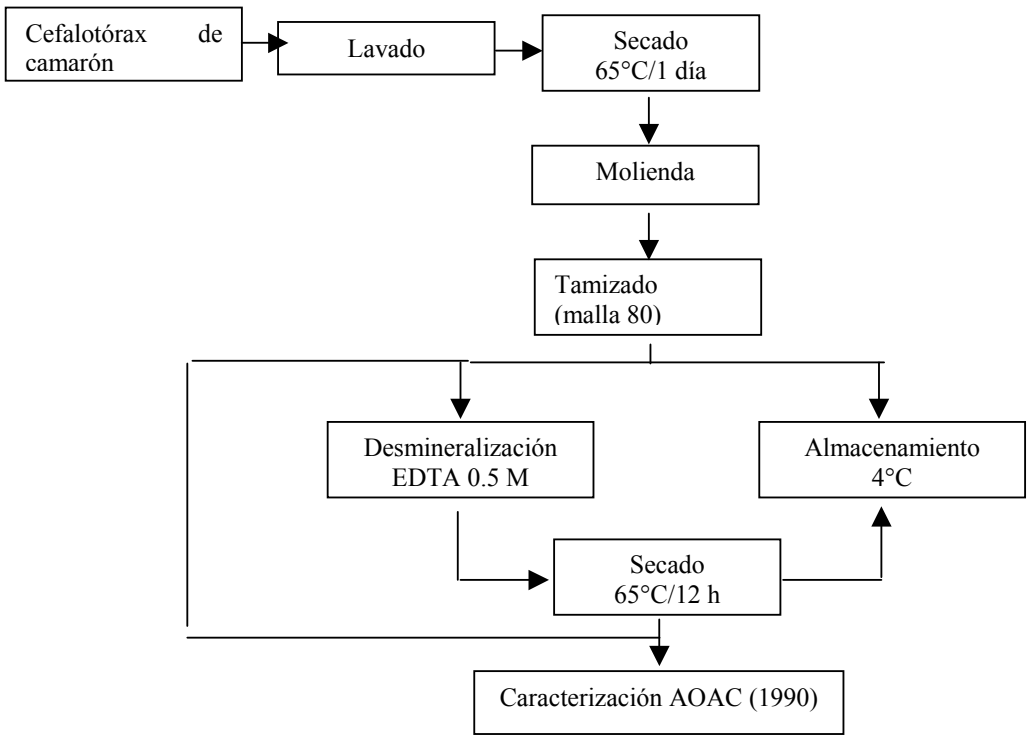



Diagrama 1. Obtención y caracterización de la harina de cefalotórax de camarón

## RESULTADOS

Los resultados obtenidos de la caracterización de la harina integral y para la desmineralizada son muy semejantes a los reportados en la literatura, las pequeñas variaciones pueden atribuirse a que se trabajó con diferentes especies de camarón. Se puede observar que el componente mayoritario del cefalotórax de camarón son las proteínas lo cual hace de este producto altamente valioso, el siguiente componente que se encuentra en alto porcentaje en la harina sin desmineralizar son los minerales (20%), lo cual confirma que la harina no puede ser usada directamente como componente de las dietas para salmónidos, ya que el mineral más abundante es el calcio y un exceso de calcio en la dieta disminuye la absorción de manganeso, lo cual provoca problemas a la salud de los peces. Otro componente abundante tanto en la harina con minerales como en la desmineralizada es la fibra cruda (23.72% y 26.75% respectivamente) la cual corresponde a la

quitina. En la Gráfica 1 se puede apreciar que aunque la desmineralización no fue completa, el porcentaje obtenido fue del 79.40%.

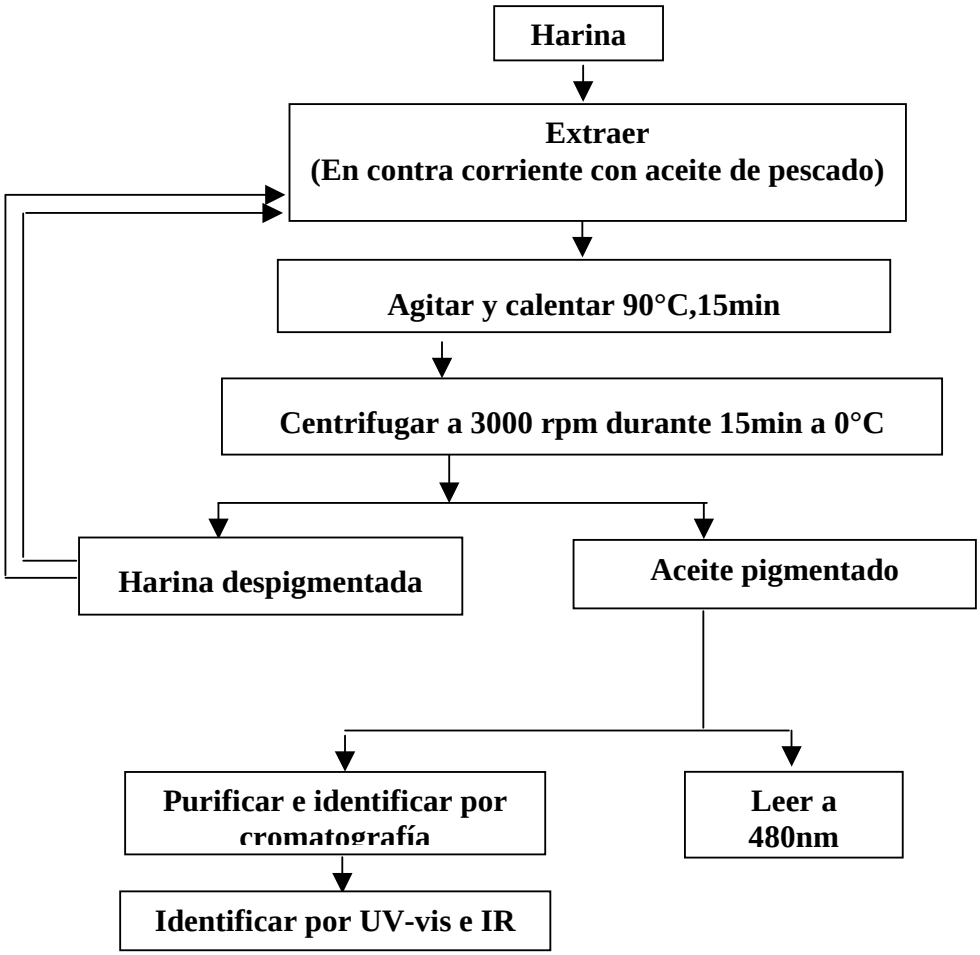



Diagrama 2. Método de extracción de astaxantina del cefalotórax de camarón empleando aceite de pescado

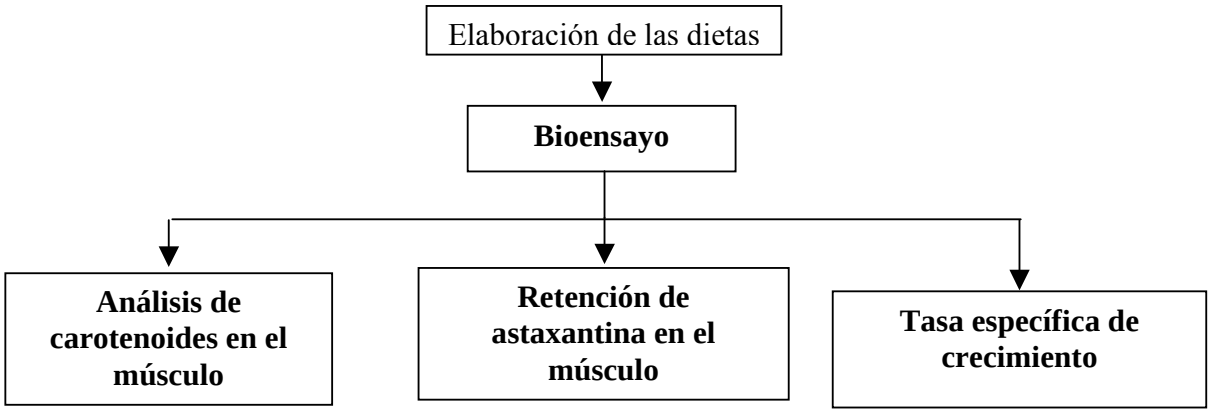
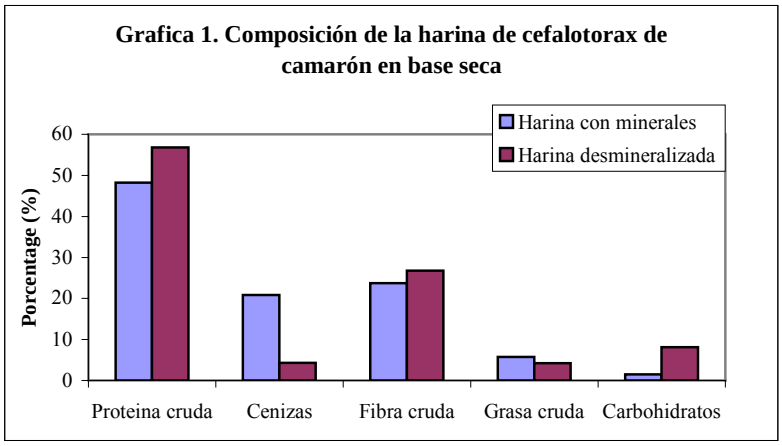



Diagrama 3. Método seguido para determinar la biodisponibilidad del pigmento




La extracción de la harina desmineralizada con el aceite de hígado de bacalao blanco, arrojó un extracto color rojo translúcido con un contenido de pigmentos de 115.01±5.79 mg de pigmento / g de harina desmineralizada y de 4.16 ± 0.075 mg de pigmento / mL de aceite de hígado de bacalao blanco mientras que el aceite obtenido de la extracción a la harina entera, presentó una coloración naranja opaca con un contenido de pigmentos de 76.13 ± 4.736 mg de pigmento / g de harina entera y de 2.53 ± 0.135 mg de pigmento / mL de aceite de hígado de bacalao blanco. Los resultados obtenidos son similares a los reportados por Jiménez (2003) e inferiores a los que obtuvieron Chen y Meyers (1982), pero cabe mencionar que estos últimos emplearon en su técnica una enzima proteolítica, además de que los resultados pueden variar debido a que la especie de camarón utilizado no fue la misma. Los análisis empleando espectroscopia IR demostraron bandas en las regiones de 3480 $cm^{-1}$, 2850 $cm^{-1}$, 1650 $cm^{-1}$ y de 1300 $cm^{-1}$ correspondientes a los grupos hidroxilo, metilos y metilenos, carbonilos y cetonas respectivamente. A la semana 14 del bioensayo se logro obtener una pigmentación parcial del tejido muscular de los robalos como se puede apreciar en la Figura 1.

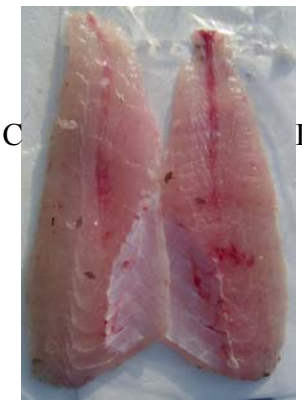
A B C  D

Figura.1. Imágenes del tejido muscular de los peces a la semana 14 del bioensayo. A. Dieta control. B. 75 ppm del pigmento extraído. C. 100 ppm del pigmento extraído. D. 75 ppm del pigmento comercial

## CONCLUSIONES

Se eliminó el 79.4% de los minerales que contenía originalmente la harina entera de camarón durante el proceso de desmineralización.

Los extractos obtenidos con harina desmineralizada presentaron coloraciones rojizas características de la astaxantina.

El contenido de pigmentos obtenido de la extracción fue de 115.01±5.79 mg de pigmento/g de harina y de 4.16 ± 0.075 mg de pigmento / mL de aceite.

Se identificaron bandas características del pigmento obtenido por medio de espectroscopia IR.

Los parámetros fisicoquímicos medidos durante el bioensayo indican que la calidad del agua fue la adecuada para los peces (salinidad = 38±1 ºoo, T = 24-28ºC y oxígeno disuelto = 5±0.75 mg/L).

Las muestras del tejido muscular de los tratamientos que contenían pigmentos, obtenidas al final del bioensayo, mostraron una diferencia en su coloración con respecto al tratamiento que tenía la dieta base.

Aunque falta cuantificar la cantidad de pigmento retenido en cada tratamiento se puede apreciar visualmente que el pigmento está ya siendo retenido en el músculo del robalo blanco.
El experimento está siendo continuado por el personal de la Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación de la Facultad de Ciencias de la UNAM en Sisal, Yucatán, México, hasta alcanzar los niveles máximos de retención del pigmento con las concentraciones en estudio.

En una siguiente etapa probablemente se prueben concentraciones más altas de aceite pigmentado para buscar alcanzar los niveles de pigmentación de los salmónidos en los robalos.

**Bibliografía**

- AOAC. 1990. Official methods of analysis, Association of Official Analytical Chemists. Washington, D.C. EEUUA.
- Chen, H. M. y Meyers, S. P. 1982. Extraction of Astaxanthin Pigment from Crawfish Waste Using a Soy Oil Process. J. Food Sci., 47:892-896.
- **Fang, J.T. y Chiou, T. 1996. Batch cultivation and astaxanthin production by a mutant or the red yeast, *Paffia rhodozyma*. J. Ind. Microbiol.,16:179-181.**
- García, R.S. 1997. Extracción de carotenoproteínas de cefalotórax de camarón empleando una proteasa comercial. Tesis de licenciatura. Facultad de Química, UNAM. México, D. F. México.
- Jiménez, M. 2003. Comparación de dos métodos de extracción sólido-líquido para la obtención de pigmentos carotenoides a partir del cefalotórax de camarón. Tesis de licenciatura. UNAM, Facultad de Química. México D.F., México.
- Johnson, E.A y Gil-Hwan, A. 1991. "Astaxantin from Microbial Sources". Critical Reviews in Biotechnology, 11:297-326.
- Satio, A. y Regier, L.W. 1971. Pigmentation of brook trout (*Salvelinus fontinalis*) by feeding dried crustacean wastes. J. Fish. Res. Board Can., 28:509-512.

***SS-06***

# Carotenoproteins extraction from shrimp wastes using edible oils

# Extracción de carotenoproteínas del cefalotórax del camarón con aceites comestibles

**Liliana TORRES-AGUIRRE**
**Ronny FLORES-ORTEGA**
**María del Carmen DURÁN-DE-BAZÚA**

Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México
Conjunto "E", Laboratorio E-301, Paseo de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F.

## Resumen

La explotación pesquera de los camarones ha sido uno de los rubros más importantes de la actividad pesquera en México. Como producto, sólo el 50 % del camarón es comestible y el 50 % restante, constituido por el cefalotórax y el exoesqueleto, genera desperdicios que representan un problema ecológico grave. Se estima que este desperdicio alcanzaría un volumen mayor a 47,500 ton/año de no ser por que hoy en día este subproducto es aprovechable por su riqueza en lo que respecta a componentes como proteínas, quitina, antioxidantes y pigmentos carotenoides, como astaxantina, que se pueden obtener a partir del cefalotórax de camarón. Se estudiaron las condiciones óptimas en las cuales se extrae la mayor cantidad de astaxantina utilizando extracciones con dos aceites diferentes uno de origen animal (aceite de bacalao) y uno de origen vegetal (aceite de semilla de girasol) y se variaron factores como temperatura, tiempo, y relación aceite:Homogeneizado en los cuales se encontró que en los dos tipos de aceite es posible extraer astaxantina, ya que absorben en la longitud de onda máxima del aceite con astaxantina.

Palabras clave: Astaxantina, carotenoproteínas, cefalotórax de camarón, extracción con aceites.

## Introducción

La explotación pesquera de los camarones ha sido uno de los rubros más importantes de la actividad pesquera en México. En México, en el año 2000 la producción de camarón fue de 95,100 toneladas (SEMARNAT, 2006).

Esta industria pesquera es la más importante en términos económicos (21 por ciento del valor total, 42 por ciento si se incluye el camarón cultivado y, por lo menos, 50 por ciento del valor de las exportaciones de la pesca), a pesar de ser solamente 2.6 por ciento del volumen total (Anónimo, 2006a).

Como producto, sólo el 50 % del camarón es comestible y el 50 % restante, constituido por el cefalotórax y el exoesqueleto, genera desperdicios que representan un problema ecológico grave,

pues éstos contaminan tanto la tierra en granjas camaronícolas como diversas zonas de alta mar donde causan problemas al incrementar la materia orgánica en suspensión, limitando la cantidad de oxígeno disuelto en el medio. Se estima que este desperdicio alcanzaría un volumen mayor a 47,500 ton/año de no ser por que hoy en día este subproducto es aprovechable por su riqueza en lo que respecta a componentes como proteínas, quitina, antioxidantes y pigmentos carotenoides, como astaxantina, que se pueden obtener a partir del cefalotórax de camarón (Desrosier, 1986; No y Meyers, 1992).

En el reino animal, los pigmentos carotenoides se presentan en forma de lipocromos solubles, unidos por medio de enlaces proteicos. Merejkowsky (1883), en sus primeras investigaciones, mostró que la hidrólisis de estos compuestos liberaba un pigmento rojo, al cual llamó zooeritrina, el cual debido a estudios específicos de purificación de proteínas, análisis e identificación de espectros de absorción adquirió posteriormente el nombre de astaxantina (Salazar-González, 2000).

La astaxantina se encuentra unida a una proteína, la estructura espacial de la cual determina la coloración del complejo, en el caso del camarón se produce una coloración rosa-anaranjado (Cano-López y col., 1987). El tipo de asociación pigmento-proteína no es conocida y ésta puede definir la habilidad por parte del pez para absorber el pigmento en el músculo

El conocimiento de la presencia y amplia distribución de los carotenoides (particularmente astaxantina) animales marca la pauta para la elaboración de planes de producción y extracción de éstos a partir de una vasta fuente natural, como una potencialidad en la selección y desarrollo de una tecnología limpia, para el aprovechamiento y utilización de metabolitos secundarios de alto valor agregado. Además de representar un proceso económico importante para el hombre debido al interés a escala industrial, ya que existe una demanda insatisfecha de pigmentos a nivel mundial en los diferentes campos de aplicación, siendo éste el caso de la astaxantina.

Se propone reducir la generación de desechos que contaminan como son los subproductos obtenidos de la industria camaronera (cefalotórax y exoesqueleto), dando una alternativa de para su uso así como presentar un proceso económico para la extracción de astaxantina, para satisfacer las necesidades del mercado, pudiendo este pigmento ser utilizado por organismos vivos sin riesgo de intoxicación que implicaría su extracción con disolventes. Esto puede ser mediante su empleo para la formulación de dietas balanceadas para peces como trucha arco iris, salmón, etc., e incluso para las propias larvas de camarón en granjas, ya que se ha demostrado su bondad (Luna-Rodríguez, 2003).

El objetivo de la presente investigación es establecer las mejores condiciones para la obtención de astaxantina a partir del cefalotórax de camarón, mediante su extracción con aceite de bacalao y aceite de girasol así como determinar con cuál de estos se obtiene una mayor concentración de carotenoproteínas (astaxantina). Esto se logrará mediante el manejo de variables tales como tiempo de agitación, temperatura de agitación y relación entre homogeneizado:aceite, a fin de obtener un extracto oleoso con la mayor cantidad de carotenoproteínas (astaxantina), en lugar de realizar una extracción con disolventes en la cual se generan residuos, el costo se eleva y el producto queda contaminado con trazas de disolventes representando un riesgo para la salud de las especies que lo ingieran. Esta investigación, por tanto, puede considerarse una aplicación de la

"química verde", que busca, no solamente costo menores sino minimización de residuos que contaminen el ambiente y la obtención de tecnologías más limpias.

**Metodología experimental**

Se utilizó cefalotórax de camarón fresco procedente del mercado de la Nueva Viga de la Central de Abastos, se procedió a hacer un lavado con agua corriente hasta eliminar materia extraña y el agua de lavado saliera limpia.

Posteriormente, se realizó un licuado del cefalotórax con agua destilada por 30 segundos en una relación 1:1 en peso. De lo anterior se obtuvo una suspensión de caroteno-proteínas y quitina en agua del cual se eliminarón los sólidos presentes en la suspensión, principalmente compuestos por quitina, haciendo pasar el licuado obtenido a través de un tamiz del número 100. De la suspensión de proteínas y pigmentos en agua, se tomó un volumen de 32mL y se adicionó el aceite de pescado o de girasol con antioxidante, según el caso variando relaciones 1:1, 2:1 y 3:1, sometiendo las mezclas a agitación. De acuerdo con las condiciones de la Tabla 1 de extracción. Después de transcurrido el tiempo de agitación, se sometió la muestra a centrifugación a 3000 rpm por 20min, para separar las fases y partículas de sólido suspendidas que hayan quedado. Se desechó la parte acuosa y se extrajo la parte oleosa en la cual se encontraban las carotenoproteínas. Se hicieron diluciones 1:10 y se procedió a leer en un espectrofotómetro a la longitud de onda correspondiente, según el tipo de aceite, para cuantificar el pigmento extraído.

Se realizará posteriormente un análisis de superficie de respuesta de tres variables que se aplicará, tanto al aceite de girasol, como al aceite de pescado. Quedarían un total de 15 combinaciones diferentes de temperatura, tiempo, y relación aceite:homogeneizado para cada tipo de aceite.

**Tabla 1.** Condiciones de tiempo, temperatura de agitación y relación estequimétrica que se aplico a la muestra

| Factores | Código | Niveles | | |
|---|---|---|---|---|
| | | -1 | 0 | +1 |
| Temperatura de calentamiento, ºC | $\mathbf{X_1}$ | 20 | 45 | 70 |
| Tiempo de calentamiento, min | $\mathbf{X_2}$ | 60 | 120 | 180 |
| Relación Aceite:Homogeneizado | $\mathbf{X_3}$ | 1:1 | 2:1 | 3:1 |

A continuación, se presenta el diagrama de bloques del diseño experimental (Fig. 1)

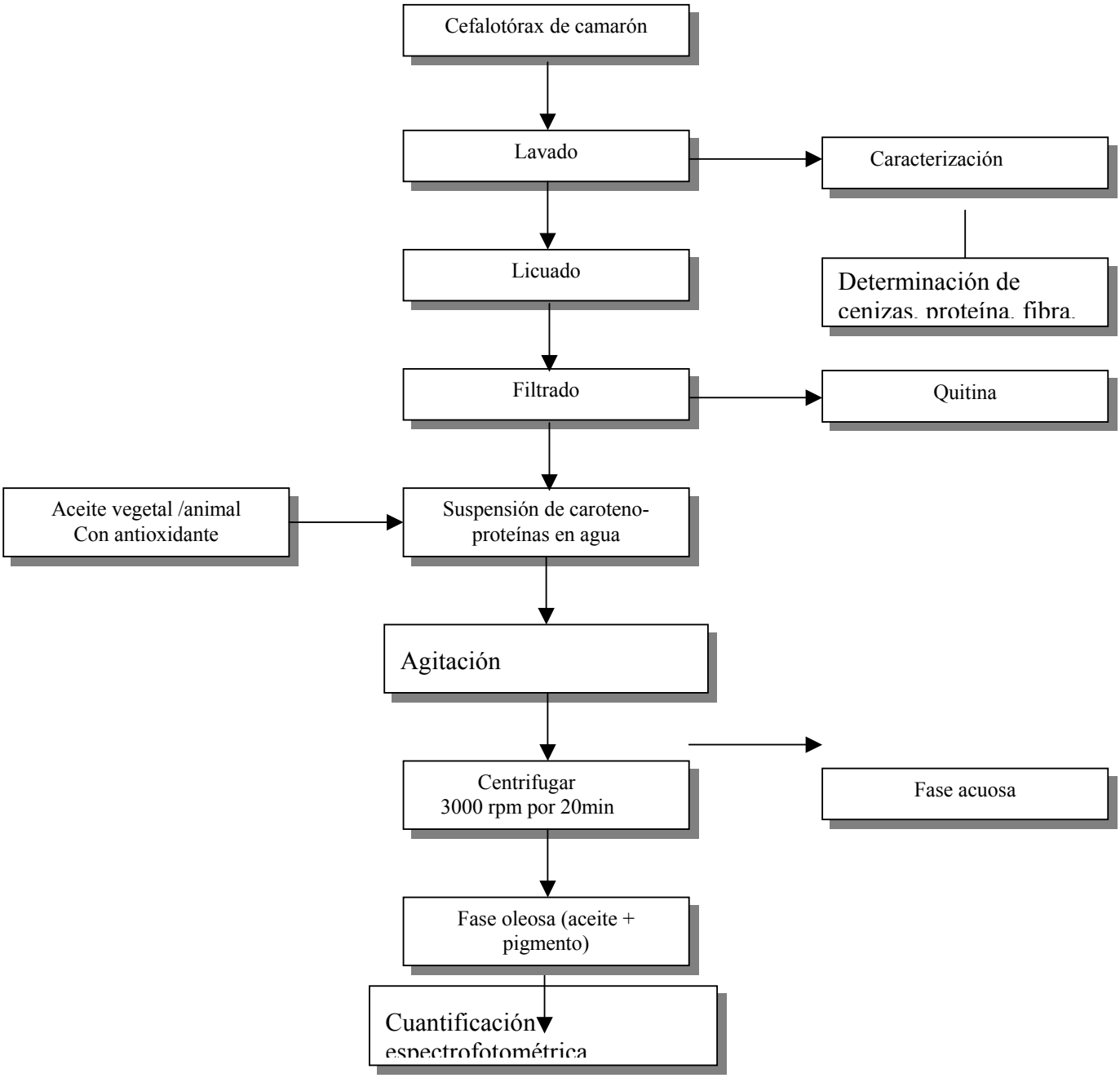



**Figura 1. Diagrama del diseño experimental**

**Resultados y discusión**

Se observó que para los dos tipos de aceite, girasol y pescado, la astaxantina presenta una longitud máxima de absorción en 480nm, mientras que estudios previos presentan que en el caso de aceite de girasol la absorción máxima se presenta en 487nm. (Sachindra, 2004). La desviación en el presente estudio con el valor reportado puede deberse al nivel de refinamiento del aceite aceite utilizado, o al grado de pureza.

**Conclusiones**

Es posible la extracción de astaxantina, utilizando extracciones con aceite.

Se observó una mayor coloración del aceite al ir aumentando la temperatura de agitación de la mezcla.

Al ir aumentando el tiempo de agitación también se observa una relación favorable en cuanto a la extracción del pigmento.

La utilización de antioxidante en las muestras favorece la estabilidad del pigmento.

**Bibliografía**

Anónim o. 2006a. Información de redes internacionales ("internet"). Dirección electrónica:. http://www.fao.org/fi/fcp/en/mex/body.htm

Cano-López, A., Simpson, B.K. y Haard, N.F.(1987). Extraction of carotenoprotein from shrimp process wastes with de aid of trypsin from Atlantic cod. Journal of food sci. 52, 503-506.

Desrosier, N. 1986. Elementos de tecnología de alimentos. CECSA, pp.412-414. México D. F., México.

Luna-Rodríguez, A. 2003. Extracción con lípidos de los pigmentos carotenoides del cefalotórax de camarón y su evaluación como ingrediente de dietas en larvicultivo de *Litopenaeus vannamei*. Tesis profesional (Química de alimentos). Facultad de Química, UNAM. México D.F., México.

Merejkowsky, C. 1883. Histoire du développement de la méduse Obelia. Bull. Soc. Zool. Fr. 8:98-129.

Sachindra, N.M., Mehendrakar, N.S. 2004, Process optimization for extraction of carotenoids from shrimp waste with vegetable oils. Bioresource technology. 1195-1200

Salazar-González, M. 2000. Carotenoides: Distribución en el mundo vegetal y animal. Contactos, 37:60-68. Información de redes internacionales ("internet"). Dirección electrónica: http://www.iztapalapa.uam.mx/contactos/n37ne/caroteno.pdf

SEMARNAT. 2006. Información de redes internacionales ("internet"). Dirección electrónica: http://www.semarnat.gob.mx/estadisticas_2000/compendio_2000/02dim_economica/02_03_Pesca/pesquera

*SS-07*

# Ecotoxicological evaluation of compost obtained from vegetable wastes of artifical wetlands and primary sludges in a laboratory scale

# Evaluación ecotoxicológica de 'composta' producida con residuos vegetales de humedales artificiales y lodos primarios a escala de laboratorio

**Nadja Aquarimantima GAITÁN-ZAMORA, María del Carmen DURÁN-DE-BAZÚA**

Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México
Conjunto "E", Laboratorio E-301, Paseo de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F.

## RESUMEN

La importancia que han tomado actualmente los humedales artificiales es porque tratan aguas residuales municipales, industriales, agrícolas o mineras, de una manera más cercana a la natural puesto que se trabaja con plantas o hidrofitas-microorganismos-soporte inerte, transformando los compuestos presentes en el agua contaminada y posteriormente estabilizándolos. Uno de los problemas que se generan en todos los sistemas de tratamiento de aguas residuales es el de la acumulación de lodos en el sedimentador primario. Estos lodos representan un riesgo por su composición química y microbiológica. Por eso, se requiere estabilizarlos para que no dañen el entorno y poder darles una disposición final adecuada que puede ser, en el mejor de los casos, un uso agrícola. Para lograr este fin, en esta investigación se hicieron pruebas de biodegradación de estos residuos de dos humedales artificiales a escala piloto en reactores de laboratorio siguiendo el método conocido como "composta" empleando, además, los residuos foliares y de las cañas de las hidrofitas como material abultante. Se utilizaron 8 reactores de 0.019 $m^3$ cada uno con diferentes relaciones lodos:biomasa, 1:1 y 1:2, así como sus respectivas repeticiones. El tiempo de reacción fue de 12 semanas y 10 semanas de maduración. Al terminar este periodo se llevaron a cabo pruebas toxicológicas empleando semillas de maíz (*Zea mays*) y frijol (*Phaseolus vulgaris*) utilizando el producto biodegradado en un sustrato puro compuesto de 150 g de tierra negra comercial –tierra de hoja- y 150 g de arena de mar lavada de grano fino de 0.25-0.30 mm. Los parámetros de evaluación fueron el número de plántulas emergentes (PE), la longitud del tallo (LT) y la longitud de la raíz (LR) después de un periodo de 28 días. Los resultados indicaron que el mejor tratamiento para el crecimiento global de las plantas de ambas semillas fue el que se constituyó de sustrato puro + "composta", con lo que se pudo concluir que la "composta" de lodos primarios más residuos foliares y de las cañas de las hidrofitas de los humedales artificiales, es un adecuado mejorador de suelos y una opción viable para la estabilización y posterior utilización de los lodos residuales.

Palabras clave: Humedales artificiales, lodos, biodegradación, pruebas ecotoxicológicas, semillas de frijol, semillas de maíz.

## ABSTRACT

Artificial wetlands have become important wastewater treatment systems because they are applicable not only for municipal effluents but for those from the industrial, agricultural or mining installations. Besides, their use of plants or hydrophytes-microorganisms-inert support makes them work nearer to Nature, transforming the compounds present in the polluted wastewaters, and stabilizing them. One of the problems confronted by all wastewater treatment systems is the accumulation of watery sludges in the sedimentary tanks (primary settlers). These sludges represent a risk due to its chemical and microbiological composition. Therefore, they must be stabilized to avoid hazards and disposed adequately, being its agricultural use a good approach. To reach this goal, in this research were carried out experiments to biodegrade these residues coming from two prototype plant artificial wetlands using laboratory scale reactors. The method followed is the one known as "composta" using the foliar and cane residues from the hydrophytes as bulk material. Eight reactors, 0.019 $m^3$ each with two different ratios sludges:plants biomass, 1:1 and 1:2, as well as its replicas. Reaction time was 12 weeks and 10 additional weeks for maduration of the biodegradation processes products. With these matured products ecotoxicological experiments were performed employing maize (*Zea mays*) and beans (*Phaseolus vulgaris*) seeds using the biodegraded products in mixtures with a pure substrate made of 150 g commercial black earth –known as "humus" earth- and 150 g washed fine grain sea sand, 0.25-0.30 mm grain average size. Evaluation parameters were the number of emerging plants (PE), its stem length (LT), and the root length (LR), after a period of 28 days. Results indicate that the best treatment for the overall plants development from both seeds was the one with pure substrate + "composta", concluding that "composta" from primary sludge mixed with foliar and cane residues from the hydrophytes is an adequate soil improver, and a viable option for the remediation of artificial wetlands residual primary sludge.

Key Words: Artificial wetlands, sludges, biodegradation, ecotoxicological tests, bean seeds, maize seeds.

## INTRODUCCIÓN

Los humedales artificiales son sistemas creados por el hombre para tratar aguas residuales, pueden ser municipales, industriales, agrícolas o mineras, de una manera natural porque se trabaja con plantas hidrofitas-microorganismos-soporte inerte, que transforman los compuestos presentes en el agua y los estabilizan (Esponda-Aguilar, 2001). Con los humedales artificiales se obtiene una buena eficiencia de remoción de contaminantes y esto los hace ser una alternativa viable para el tratamiento de aguas residuales con una inversión moderada para su instalación, así como costos de operación y mantenimiento muy bajos.

Uno de los subproductos son los sólidos acumulados en el sedimentador primario que requieren ser retirados para evitar que se obstruyan las tuberías y funcione a su capacidad de diseño (Rodríguez y Varela, 2003). Estos lodos contribuyen de manera importante a la contaminación de la atmósfera, de las aguas nacionales y de los suelos, afectando los ecosistemas del área donde se depositen (DOF, 2002). Para su tratamiento se pueden emplear sistemas anaerobios-aerobios, conocidos como reactores de "composta", derivado del latín ***compositum***, que significa mezcla de sustancias de origen orgánico que sirven para fertilizar o renovar la tierra. El producto

resultante tiene un volumen menor y los compuestos o elementos presentes en ellos se estabilizan desde el punto de vista químico (Íñiguez y Vaca, 2001). Este reactor de "composta" consiste en un proceso biológico que aprovecha los microorganismos presentes en el mismo material que se va a procesar para convertir el material orgánico biodegradable en un producto humificado útil para la agricultura (Georgacakis *et al.,* 1996; Lau *et al*., 1992, Liao *et al.,* 1993; Sims, 1994). Se emplean materiales que permiten la entrada de oxígeno para las etapas aerobias, conocido como agente abultante. Generalmente se utiliza hojarasca; sin embargo, el material a utilizar depende del área geográfica, tipo de cultivo y estaciones del año. En este caso, se usarán los recortes de las hidrofitas. Éstas son otro de los subproductos generados dentro del humedal artificial ya que van aumentando su altura conforme transforman el $CO_2$ en biomasa foliar y en las cañas, alcanzando entre 3 y 4 metros de altura en un lapso de 6 meses, por lo que deben ser cortadas semestralmente para mejorar la fotosíntesis (Esponda-Aguilar, 2001).

En este proyecto de investigación se evaluará la degradación de lodos primarios de dos sistemas de humedales artificiales a escala prototipo, para proponer una metodología de estabilización adecuada, mediante un proceso de producción de "composta".

Los lodos primarios presentan aspectos negativos para usarlos como abono, ya que pueden contener sustancias tóxicas, ya sean metales pesados, compuestos orgánicos no biodegradables, alta concentración de sales, etc., así como la presencia de microorganismos potencialmente patógenos que pueden influir negativamente tanto en los suelos como en los cultivos. Ensayos de germinación de semillas realizados por Miralles de Imperial *et al.* (1994), con *Triticum aestivum* (trigo), *Zea mays* (maíz), *Lolium perenne* (o "rye-grass" un tipo de pasto, césped muy usado en los EEUU), *Lens sculenta* (lenteja), *Lycopersicon esculentum* (jitomate), *Vicia faba* (habas) y *Avena sterilis* (avena), revelaron que los extractos de lodo fresco y "compostado" tienen un efecto negativo sobre la germinación y el tiempo medio de germinación, que depende de la concentración del extracto y de las especies ensayadas. Estos efectos son lo suficientemente notorios como para que se recomiende precaución en su uso. Se realizaron pruebas toxicológicas a la "composta" final y a los lodos crudos usando semillas de maíz (*Zea mays*) y frijol (*Phaseolus vulgaris*), los cultivos más importantes en México, para corroborar su inocuidad, siguiendo la metodología realizada por Miralles-de-Imperial *et al*. (2002).

## MÉTODOS

*Análisis químicos*

Para obtener el valor del carbono orgánico total se determinó con la ecuación (Golueke, 1977):

$$\% \text{ COT} = \frac{(100 - \%\text{Cenizas})}{1.8}$$

Los valores de pH se obtuvieron con la ayuda de un potenciómetro después de homogeneizar por 10 min, 10 g de muestra en 90 mL de agua destilada dejando reposar 30 min según la Norma Mexicana AA-25, (DOF, 1984). Para determinar el N elemental se empleó un analizador elemental Carlo Erba modelo EA/NA1110, según las instrucciones del fabricante. La humedad de la "composta" se determinó con una estufa de laboratorio de acuerdo a la Norma Mexicana AA-16 (DOF, 1984). Los valores de sólidos totales y volátiles se obtuvieron de acuerdo con los métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (APHA, AWWA, WPCF,

1992), para la determinación de la temperatura se utilizó un termómetro de mercurio graduado en ºC, con una medición puntual al centro de la "composta", tomada siempre a la misma hora y finalmente para el análisis microbiológico se utilizó la Norma Oficial Mexicana 004 (DOF, 2002), considerando huevos de helmintos y coliformes fecales. En el caso específico de los huevos de helminto (nemátodos), se determinó su viabilidad siguiendo la metodología de la norma, que se encuentra ya estandarizada en el Laboratorio de Biología de la Facultad de Química de la UNAM, por incubación, adicionando 1 mL de ácido sulfúrico 0.1N, a 26°C, dejándolos por cuatro semanas. Este estudio de viabilidad permite observar si se forman larvas después del lapso de incubación.

*Procedimiento experimental*

Se acoplaron ocho reactores (recipientes de plástico), de 36 cm de altura y 28.5 cm de diámetro (volumen total = 0.023$m^3$), con una tabla de madera para alcanzar una pendiente mínima (3°) y una tubería de salida para recolectar los lixiviados. Se tomaron los lodos primarios generados por dos sistemas de humedales artificiales a escala prototipo que posee la Facultad de Química de la UNAM. Uno de ellos ubicado en el Vivero Forestal de Coyoacán y recibe las aguas residuales mixtas del río Magdalena y el otro se encuentra en la Zona Cultural de la UNAM que recibe las aguas residuales de la zona de oficinas administrativas de varios de los edificios aledaños. Estos lodos se mezclaron en una proporción 1:1 y 1:2 con recortes de las hidrofitas generados por los mismos humedales artificiales, previamente pasados por una trituradora para reducir su tamaño, con su respectiva repetición cada uno.

El tiempo programado para las biorreacciones o "composta" fue de 12 semanas, seguido de un periodo de maduración o curado, es decir, cuando la materia orgánica se estabilice y no represente un posible daño al medio ambiente, que fue de 10 semanas (Francou *et al*., 2005; Íñiguez y Vaca, 2001).

Todas las pruebas analíticas que se realizaron fueron con el fin de verificar el estado de la "composta", observar su desarrollo y, en caso dado, ajustar el tiempo esperado, pues puede obtenerse el grado deseado de estabilización antes o después de este lapso (cuando los cambios químicos en composición sean ±10% del último valor anterior).

Después del montaje de los reactores, se colocaron en el laboratorio en un "cuarto a temperatura controlada", originalmente a una temperatura de 22±2°C, para simular la temperatura ambiente promedio de los sistemas de humedales artificiales en estudio. Cada reactor se pesó y se midieron los volúmenes aparentes de los componentes (lodos e hidrofitas) para determinar su masa y volúmenes al inicio y al final del tratamiento. Se tomaron también temperaturas con un termómetro de bulbo de mercurio de manera manual colocado en el centro de los reactores durante 120 s en forma diaria, a la misma hora, hasta alcanzar la maduración (considerada como tal cuando ya no hubiera cambios de temperatura de ±2°C).

*Estudios de germinación*

Estos consisten en sembrar 20 semillas de maíz y frijol en macetas (reactores), de 10 cm de diámetro, que contienen un "sustrato puro" (150 g de tierra negra comercial y 150 g de arena de mar lavada de grano fino de 0.25-0.30), con los productos de descomposición de cada reactor (agregados como mejoradores de suelos) aplicando una dosis de 40 t $ha^{-1}$ en base seca (Acosta *et*

*al*., 2000, Miralles-de-Imperial *et al*. 2002), considerando el área superficial de las macetas y manteniendo su peso constante a lo largo de 28 días. Los parámetros de evaluación para las plantas que emergieron de las semillas fueron el número de plántulas emergentes (PE) con respecto del total de semillas sembradas y la longitud del tallo (LT) y la longitud de la raíz (LR) al final del experimento (28 días). Se incluyeron como controles un reactor con sustrato puro solamente y otro con sustrato puro y lodo fresco con una dosis de 40 t $ha^{-1}$ en base seca para cada uno de los humedales. Como tratamientos adicionales para verificar la emergencia de las plántulas dependiendo del sustrato, se sembraron otros reactores con únicamente "composta" terminada y otros con lodo fresco y carrizos (con una relación 1:1) con la finalidad de comparar una "composta" al inicio (sin reacciones bioquímicas) y una "composta" terminada. Las semillas de maíz se obtuvieron de los laboratorios del Departamento de Bioquímica de la Facultad de Química de la UNAM y las de frijol fueron suministradas por el Colegio de Posgraduados (Montecillo, Texcoco, México). La variedad de maíz fue tipo chalqueño blanco criollo. La semilla de frijol fue la variedad OTI originaria de variedades mejoradas del Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias, del Gobierno Federal (Estrada-Gómez *et al*., 2004). Las 54 macetas se colocaron en el costado de un vivero ubicado en Jiutepec, Morelos, México, donde la temperatura promedio ambiental era de 21°C (clima semicálido).

*Análisis estadístico*

Para determinar la confiabilidad, exactitud y precisión de los resultados experimentales se empleó el paquete de cómputo "Statgraphics plus", siguiendo las instrucciones de la paquetería. Para realizar el análisis de varianza de los parámetros de medición de la "composta" se consideró un solo factor, el cual es el lodo de Zona Cultural o el lodo del Vivero Forestal de Coyoacán con dos niveles o tratamientos distintos (proporciones 1:1 y 1:2) y su respectiva repetición. Las variables de respuesta fueron los parámetros evaluados (humedad, pH, temperatura, contenido de C y N, contenido de huevos de helminto y de coliformes fecales). El análisis se tomó como completamente aleatorio para todos los casos (Montgomery, 1997).

Para el estudio de la variabilidad de las respuestas: plantas emergentes (PE), la longitud del tallo (LT) y la longitud de la raíz (LR).se utilizó un solo factor, el cual era el tipo de sustrato con 5 niveles para PE y 3 niveles para LT y LR: Sustrato puro (como control), sustrato puro + lodos y sustrato puro + "compostas" y lodo crudo (como control), "compostas" solas (como segundo control).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las temperaturas alcanzadas en las "compostas" pueden verse de la Figura 1 que, al inicio del proceso, se obtuvo un incremento inicial de la temperatura hasta alrededor de 30ºC (29-31°C, fase mesófila), considerando que la temperatura del cuarto donde estaban ubicados los reactores estaba a 22.5ºC y la de los materiales, al inicio, estaban a 4ºC (ya que se encontraban almacenados en un cuarto "frío" para evitar su descomposición). Esto indica actividad metabólica de los organismos que proliferaron en esta etapa en los reactores. A partir del día 10 se observó que la temperatura empezó a disminuir hasta aproximadamente 25°C. Debido al tamaño de los reactores, se consideró que la transferencia de calor hacia el exterior era alta, ya que subjetivamente se sentía caliente el aire alrededor de los reactores.

Al recubrir las paredes externas de los reactores con material aislante, las temperaturas aumentaron hasta 27-29ºC pero, al cabo de 5 días, se repitió el fenómeno de reducción de las temperaturas hasta 24.5°C, la cual se mantuvo constante durante los días subsecuentes (alrededor de 2ºC arriba de la temperatura del cuarto), siguiendo las tendencias de las curvas de comportamiento reportadas en la literatura (Negro *et al*., 2000, Horsley, 2004).

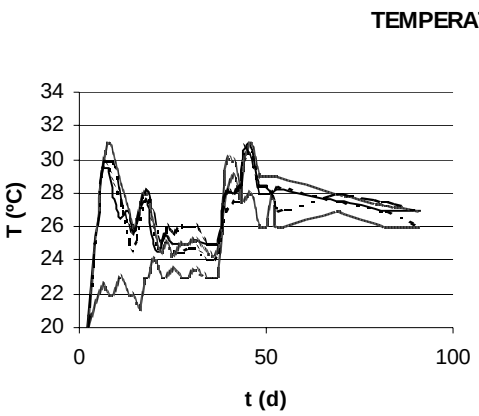



Figura 1. Perfiles de temperatura versus tiempo de biorreacción

Para corroborar el efecto de la temperatura ambiente, se modificó el control de temperatura del cuarto hasta 28°C. La temperatura de la masa de los reactores se mantuvo nuevamente 2ºC arriba de la temperatura ambiente. Como ya la temperatura permanecía constante, es decir, que ya no presentaba cambios de ±2ºC en sus valores se consideró que la fase de descomposición activa había terminado y que la fase de maduración o curado de la "composta" había comenzado (Negro *et al*., 2000, Metcalf y Eddy. 1991).

La temperatura ya no cambió en la etapa de maduración, cuando se retiraron del cuarto de temperatura controlada, sino que se mantuvo con un decrecimiento paulatino hasta alcanzar el equilibrio con la temperatura del ambiente.

La humedad inicial fue alta, aproximadamente 80%, ya que los lodos no estaban espesados pues fue así como se obtuvieron de los sedimentadores y se quiso que el sistema de "composta" se iniciara conforme se debiera tener en un sistema real en una comunidad, donde no es recomendable que se realice el espesamiento usando lechos de secado, como se hace en la mayor parte de los casos donde existen plantas de tratamiento de aguas residuales y que puede ser una de las causas de la alta incidencia de enfermedades gastrointestinales, ya que se debe tener extremo cuidado en las condiciones de operación de esos lechos para evitar, no solamente cualquier contacto de los lodos sin tratar con las personas de la comunidad sino de que el viento transporte partículas de lodo a las zonas habitadas. El contenido de humedad durante todo el periodo de estabilización se mantuvo prácticamente constante, disminuyendo justamente en la etapa de maduración (que ya se hizo a condiciones "abiertas" y en las que muy probablemente la transferencia de masa fue el mecanismo predominante de la deshidratación).

En las semanas 1, 7, 12 y 22 se obtuvieron muestras secas del material, con las cuales se determinó el contenido de N elemental así como la obtención de las cenizas para sacar el valor del carbono orgánico total (COT).Existió una disminución en la relación carbono/nitrógeno iniciando entre 18 y 20, hasta que todos los valores quedaron comprendidos entre 10 y 15, los cuales con base en la literatura, son los esperados (Sztern y Pravia, 1999), lo que significa que se logró una degradación de la materia orgánica presente en los reactores, especialmente la carbonosa, transformándose en $CO_2$.

Negro *et al*. (2000), Metcalf y Eddy (1991), Iglesias-Jiménez y Perez-García (1989), entre otros autores sustentan que la fase de maduración o de curado comienza cuando ya no existen diferencias importantes en los parámetros de seguimiento que son, además de la temperatura, el pH y la relación C/N. De acuerdo con los valores de estas variables, en esta experimentación, la fase de descomposición activa había terminado y había empezado una fase de descomposición mucho más lenta que no se refleja en los parámetros de seguimiento.

Respecto a la disminución de masa y volumen se llegaron a tener porcentajes de hasta 83.33% en reducción de volumen y de hasta 40% en masa. Los porcentajes de reducción de masa pueden variar de una experimentación a otra. Por ejemplo, Sánchez y Mayoral (2003) obtuvieron una reducción del 68% de la masa en reactores de "composta" de 1 x 1 x 1 m. También Iñiguez y Vaca (2001) obtuvieron un 56% de pérdida de masa en su experimentación con pilas de "composta" de un tamaño mayor 2.5 x 2.5 y 1.5 m de alto. En relación con el porcentaje de reducción de volumen también se ha encontrado en la literatura que, en las mismas condiciones experimentales y distintos tipos de materiales sometidos a degradación por "compostas", pueden variar de 44 hasta 58% (Breitenbeck y Schellinger, 2004).

En la Figura 2, se observan los valores de pH obtenidos de las "compostas" de cada reactor ("lavadas" con agua destilada). Al principio, como consecuencia del metabolismo fundamentalmente microbiano anaerobio (no se realizó ningún mezclado en los primeros cinco días), que transforma los complejos carbonosos fácilmente degradables, en ácidos orgánicos, el pH era bajo. Este fenómeno se dio después de estos cinco días a pesar de mezclar todos los días, lo que indica que el mezclado manual no daba la suficiente cantidad de oxígeno para generar $CO_2$ y $H_2O$ y el calor de reacción.

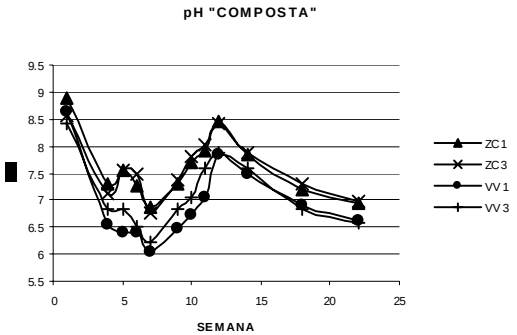



Figura 2 Variación del pH respecto al tiempo de biorreacción

Después de la cuarta semana, el pH de las "compostas" aumentó como consecuencia de la estabilización del material orgánico. Al aumentar la temperatura del cuarto, los valores de pH volvieron a decrecer indicando que las bacterias anaerobias vuelven a proliferar a pesar del mezclado manual para introducir aire (oxígeno). Finalmente, el pH se estabilizó en la fase final o de maduración (pH entre 6.6 y 6.9, para el Vivero Forestal y Zona Cultural, respectivamente).

Esto concuerda con lo reportado por Negro *et al.* (2000), quienes mencionan que durante el proceso de degradación con "composta" se producen diferentes procesos que hacen variar al pH. Al principio, por el metabolismo fundamentalmente bacteriano se transforman los compuestos de carbono fácilmente degradables en $CO_2$ o, si son más complejos, en ácidos orgánicos, por lo que el pH desciende. Ellos mismos mencionan que, después, el pH aumenta como consecuencia de la formación de amoníaco, alcanzando el valor más alto, alrededor de 8.5. Finalmente, los autores establecen que el pH disminuye en la fase final o de maduración (pH entre 7 y 8), debido a las propiedades naturales amortiguadoras de la materia orgánica.

Para los valores de pH de los lixiviados, la Figura 3 presenta los datos experimentales. Los valores de pH iniciales fueron similares a los de las "compostas". Posteriormente, hubo un ligero aumento y los valores de pH se mantuvieron entre 7 y 8.2. Después de la semana 7 ya no se tenían lixiviados en la "composta" de ninguno de los reactores. No fue necesario adicionar agua en las quince semanas restantes (5 de biorreacción y 10 de maduración).

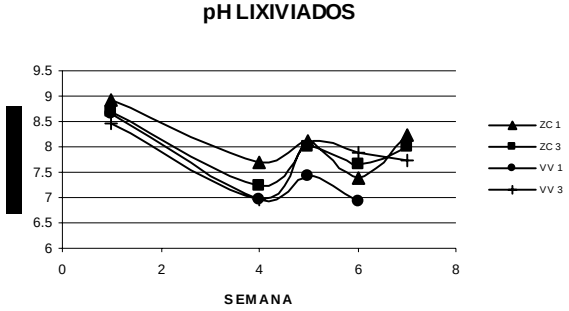



Figura 3 Comportamiento del pH de los lixiviados (*a partir de este tiempo ya no hubo lixiviados)

**Pruebas microbiológicas de huevos de helmintos y colifomes fecales**

Los resultados de las pruebas microbiológicas para determinar la presencia de huevos de helmintos y de coliformes fecales se muestran en la Tabla 4.

En el análisis microbiológico de las condiciones iniciales se obtuvieron los siguientes resultados para los dos diferentes tipos de lodos:

Coliformes fecales:

Lodos Viveros = 4 x $10^6$ NMP/100 $cm^3$

Lodos Zona Cultural = 3 x $10^6$ NMP/100 $cm^3$

Huevos de helmintos:

Lodos Viveros = 285 HH/g ST

Lodos Zona Cultural = 245 HH/g ST

Tabla 4 Resultados de las pruebas microbiológicas al final de la biodegradación

| REACTOR | Coliformes fecales, NMP/100 $cm^3$ | HH/g ST |
|---|---|---|
| ZC 1 (1:2) | $5 \times 10^4$ | 73 |
| ZC 3 (1:1) | $12 \times 10^4$ | 77 |
| VV 1 (1:2) | $17.5 \times 10^4$ | 133 |
| VV 3 (1:1) | $6 \times 10^4$ | 155 |

Los datos obtenidos indican que la reducción de coliformes fecales fue de dos niveles logarítmicos. La "composta" resultante rebasa los límites para las clases A y B, pudiendo solamente utilizarse para áreas forestales y usos agrícolas (Tabla 2.2), que para el caso del Vivero Forestal y de la Zona Cultural sería justamente el uso que se le daría. Si se considera el parámetro de los huevos de helmintos, los datos obtenidos indican que las "compostas" provenientes, tanto de los residuos del sistema de Zona Cultural como del sistema del Vivero Forestal de Coyoacán no pueden emplearse ni en zonas forestales ni agrícolas. En el estudio de viabilidad para los huevos de nemátodos encontrados en los lodos y los productos biodegradados mostraron que los huevos determinados fueron no viables, es decir, que no se observaron larvas en su interior en un 100% de los casos. Para los lodos de la Zona cultural, posiblemente el tiempo de residencia mayor a 1 año en el sedimentador primario los hace inviables y, para el caso del Vivero Forestal de Coyoacán, es posible que algún agente oxidante haya estado en contacto con los lodos o que los cambios realizados por el personal del Sistema de Aguas provoque que estos huevos de helmintos sean inviables. Para el caso de las "compostas", a pesar de la aeración, al ser ya inviables, no pueden producir larvas. Con base en esto podría plantearse un estudio posterior que permitiera descartar problemas de helmintosis en las personas que manipularan estos materiales. Actualmente, la recomendación es que las personas que manipulan estos residuos usen sistemas de protección personal para garantizar su salud.

*Realización de pruebas toxicológicas en"composta" terminada*

Los resultados de la siembra de las 54 macetas, 27 con frijol y las otras 27 con maíz, regadas diariamente con agua desionizada por 28 días se presentan a continuación. Los parámetros de evaluación fueron el número de plántulas emergentes (PE), la longitud del tallo (LT) y la longitud de la raíz (LR). En la evaluación de las plántulas emergentes se evaluaron 5 tratamientos, incluyendo los tratamientos adicionales de "composta" inicial y terminada, debido a que en la emergencia, las semillas no requieren nutrimentos sino de un ambiente adecuado; es decir, tener un sustrato idóneo y una cantidad suficiente de humedad. Aquí se evaluaron posibles efectos de toxicidad y presencia de microorganismos que puedan dañar a la semilla provenientes de la "composta" y de los lodos y el material abultante. Los diferentes tratamientos fueron:

Sustrato puro **(50% tierra negra+ 50% arena)**
Sustrato puro + "composta"( ZC o VV) **(40 T $ha^{-1}$)**
Sustrato puro + lodo (ZC o VV) **(40 T $ha^{-1}$)**
Composta (ZC o VV) **(40 T $ha^{-1}$)**
Lodo (ZC o VV) + carrizos (1:1) (ZC o VV) **(40 T $ha^{-1}$)**

Para la LT (longitud de tallos) y la LR (longitud de raíces), se evaluaron con los tres primeros tratamientos para verificar con cual se obtiene mejor respuesta después de los 28 días del experimento.

Respecto a a las plantas emergentes, el mejor tratamiento fue el que se realizó con sustrato puro + "composta", para las semillas de maíz como para las de frijol, en los dos distintos tipos de lodos.

En las alturas alcanzadas por las plántulas de ambas semillas, maíz y frijol, los tratamientos que dieron mejores resultados para los lodos de Zona Cultural y del Vivero Forestal, fueron los de sustrato puro + "composta" y sustrato puro + lodos.

Para las longitudes de las raíces en todos los tratamientos y en las dos diferentes semillas se encontró que se obtenían las raíces más largas en los reactores con únicamente sustrato puro, ya que las contenian sustrato puro + "composta" eran de una longitud menor.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Al probar las proporciones 1:1 y 1:2 de lodo y material abultante, no se encontraron diferencias significativas entre ellos (para cada uno de los sistemas en estudio).

Por otro lado, la biodegradación reduce la masa global de los materiales y su volumen haciendo que el problema de su disposición controlada sea bastante menor. La disminución en el peso y volumen de las masas a estabilizar en los reactores fueron claras, tanto para los lodos de Zona Cultural como para los de Viveros de Coyoacán, lo que indica que, aunque no se hayan alcanzado las temperaturas de pasteurización, sí existió una degradación de la materia orgánica y su transformación a gases, así como una evaporación pequeña pero adecuada de agua. Esto se corroboró con los resultados obtenidos de las relaciones C/N porque hubo una disminución del contenido de carbono que se transformó a gases.

El periodo de estabilización del reactor secuencial anaerobio-aerobio fue de 22 semanas cuando los parámetros de medición se encontraban estabilizados, es decir que no variaban ±10% del último valor medido. El perfil de temperaturas en las "compostas" indica que sí existió un aumento de las temperaturas. Sin embargo, la aireación proporcionada con respecto al volumen de "composta" no permitió generar el calor de reacción suficiente para alcanzar y mantener las temperaturas deseables en los reactores y para la eliminación de microorganismos patógenos que, en el caso de los coliformes fecales se redujeron solamente dos "logs" y en el caso de los huevos de helmintos se redujeron entre 46 y 70%, sobrepasando la normativa vigente. Sin embargo, al realizar la prueba de viabilidad de los huevos de nemátodos (los únicos helmintos identificados en todas las muestras), no se encontraron larvas, lo que indica que no eran viables y, por ende, se cumpliría con la normativa que exige que sean viables. Se mencionó que las pruebas de biodegradación se realizaron en un cuarto de temperatura controlada "hermético", lo que dificultó el suministro de oxígeno a los sistemas. Es obvio que, en un sistema abierto, esto no será una limitante y que, muy probablemente, la eliminación de organismos potencialmente patógenos sea mayor. La siguiente etapa de esta investigación debiera ser, por tanto, la realización de experimentos con celdas abiertas para corroborar esta suposición, verificando las proporciones aireación:volumen.

En las pruebas ecotoxicológicas realizadas con la siembra de las semillas de maíz y frijol, utilizando como sustratos los materiales producto de la biodegradación con un sustrato puro se concluye que, para el parámetro de las plantas emergentes, el mejor tratamiento fue el que se realizó con sustrato puro + "composta", tanto para las semillas de maíz como para las de frijol, en los dos distintos tipos de lodos. Esto se puede deber a la cantidad de humedad ocluida en las compostas que permite un mejor desarrollo radicular y que emerjan las plántulas.

Con respecto a las alturas alcanzadas por las plántulas de ambas semillas, los tratamientos que dieron mejores resultados para los lodos de Zona Cultural y del Vivero Forestal, fueron los de sustrato puro + "composta" y sustrato puro + lodos. Esto indica que se puede recomendar la utilización de las dos "compostas" como mejoradores de suelos. Para la posible utilización del lodo crudo se debe cumplir con la normatividad vigente, por lo que se recomienda estabilizar estos lodos por medio de la biodegradación aerobia ("composta"), como una garantía para la preservación de la salud.

Para las longitudes de las raíces en todos los tratamientos y en las dos diferentes semillas se encontró que se obtenían las raíces más largas en los reactores con sustrato puro, lo cual puede deberse a que la disponibilidad de nutrimentos es menor y por eso estas raíces tienden a expandirse para cubrir sus necesidades, lo que ocasiona que parte de su energía de crecimiento la utilicen en las raíces y no en su morfología.

Tomando en cuenta los resultados anteriores, puede considerarse que sí se alcanzó el objetivo de estabilizar los residuos de los sedimentadores primarios de los dos humedales artificiales en estudio, empleando como material abultante los recortes de hidrofitas en reactores de "composta" con aeración intermitente, a escala de laboratorio. La "composta" producida puede ser una alternativa viable de remediación y una opción como mejorador de suelos, si se corrobora fehacientemente que los HH son 100% inviables, ya que ambas plantas (maíz y frijol) se desarrollaron adecuadamente con las mezclas de sustrato puro y "composta".

**Recomendaciones**

Para dar continuidad a esta investigación, se recomienda que se construyan los dos reactores de "composta" en la Zona Cultural y en los Viveros de Coyoacán.

## BIBLIOGRAFÍA


- Acosta, Y., Ramírez, E. y Gutiérrez, E. 2000. Efectos de la aplicación del lodo residual municipal sobre suelos y plantas. Universidad de Zulia. Maracaibo, Venezuela.
- APHA,AWWA, WPCF. 1992. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation). 17ª Ed. Ediciones Díaz Santos S.A. Madrid, España.
- Ávila, J., Colmenárez, O., Marcano, E.; Acevedo, T., Flores, R. y Gutiérrez, L. 2003. Las siembras tardías reducen los rendimientos en ajonjolí. Centro de Investigaciones Agropecuarias del Estado Portuguesa. Acarigua, Venezuela.
- Bernal, M.; Paredes, C., Sánchez-Monedero, M.A. y Cegarra, J. 1998. Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes. Bioresource Technology. 63:91-99.
- Breitenbeck, G. y Schellinger, D. 2004. Calculating the reduction in material mass and volume during composting. Rev. Compost Science & Utilization. 12(4):365-371.

- Defrieri, R.; Jiménez, M, Effron, D. y Palma, M. 2005. Utilización de parámetros químicos y microbiológicos como criterios de madurez durante el proceso de compostaje. Revista Científica Agriscientia, XXII (1):25-31.
- DOF. 2002. Norma Oficial Mexicana, NOM-004-Semarnat-2002. Norma Oficial Mexicana. *Diario Oficial de la Federación.* Poder Ejecutivo Federal. 18 de febrero de 2002. Mexico, D.F. México.
- Esponda-Aguilar, P.L. 2001. Arranque de un sistema experimental de flujo vertical a escala piloto de tipo humedal artificial para el tratamiento de aguas residuales. Tesis profesional (Ingeniería Química). Facultad de Química, UNAM. México D.F. México.
- Estrada-Gómez, J.A., Estrada-Trejo, V., Hernández-Livera, A., Molina-Moreno, J.C. y Campos-Escudero, A. 2004. OTI, una nueva variedad de frijol para el Valle de México. Rev. Fitotec. Mex. 27(1):115-116.
- Francou, C., Poitrenaud, M. y Houot, S. 2005. Stabilization of organic matter during composting: Influence of process and feedstocks. Compost Sci. Utilization. 13(1):72-83.
- Gallizzi, K. 2003. Co-Composting reduces helminth eggs in fecal sludge: A field study in Kumasi, Ghana. 46 pp. Tomado de las redes internacionales (internet): http://www.sandec.ch
- Georgacakis, D., Tsavdaris, A., Bakouli, J. y Symeonidis, S. 1996. Composting solid swine manure and lignite mixtures with selected plant residues. Biores. Technol. 56:195-200.
- Golueke, C.G. 1977. Biological processing: composting and hidrolysis. En: Handbook of solid waste management. D.G. Wilson, Ed. van Nostrand Reinhold. Pp. 197-225. Nueva York, EEUU.
- Iglesias-Jiménez, E. y Pérez-García, V. 1989. Evaluation of city refuse compost maturity: A review. Biological Wastes. 27:115-142.
- Íñiguez, G. y Vaca, P. 2001. Utilización de subproductos de la industria tequilera. Parte IV. Biodegradación del intestino grueso de cerdos con bagazo de agave húmedo. Rev. Int. Contam. Ambiental, 17(2):109-116.
- Lau, A.K., Lo, K.V., Liao, P.H. y Yu, J.C. 1992. Aeration experiments for swine waste composting. Biores. Technol. 41:145-152.
- Liao, P.H., Vizcarra, A. T., Chen, A. y Lo, K.V.1993. Composting separated solids swine manure. J. Environ. Sci. Health. A28:761-777.
- Metcalf y Eddy. 1991. Wastewater engineering: Treatment, disposal, and reuse. Tercera edición. McGraw-Hill. Nueva York, EEUU.
- Miralles-de-Imperial, R., Beltrán, E.M., Delgado, M.M., Beringola, M.L., Martín, J.V., Calvo, R.I. y Walter, I. 2002. Emergencia de seis cultivos tratados con lodo fresco y "composteado" de estaciones depuradoras. Rev. Int. Contam. Ambiental, 18(3):139-146.
- Miralles-de-Imperial, R., De-la-Cuadra, C., Calvo, R.I. y Walter, I. 1994. Efecto de los lodos residuales sobre la germinación de semillas de diversos cultivos. En Acta del III Congreso Internacional de Química de la ANQUE. Vol. 1. Pp. 23-32. Madrid, España.
- Montgomery, D.C. 1997. Diseño y análisis de experimentos. 4a Ed. John Wiley and Sons. Nueva York, EEUU.
- Negro, M.J., Villa, F., Aibar, J., Alarcón, R., Ciria, P., Cristóbal, M.V., de Benito, A., García Martín, A., García Muriedas, G., Labrador, C., Lacasta, J.A., Lezaún, R., Meco, G., Pardo, M.L., Solano, C. Y Torner, C. 2000. Producción y gestión del compost. Revista: Informaciones Técnicas. Núm. 88. Dirección General de Tecnología Agraria, Aragón, Zaragoza, España.
- Pascual, J.A.; Ayuso, M., García, C. y Hernández, T. 1997. Characterization of urban waste according to fertility and phytotoxicity parameters. Waste Manag. Res.15:103-112.
- Rodríguez, A. y Varela, E. 2003. Comportamiento dinámico de dos sistemas de tratamiento de aguas residuales de tipo humedal artificial de flujo horizontal y vertical. Tesis profesional (Ingeniería Química). Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM. México D.F. México.
- Sánchez, A. y Mayoral, J. 2003. Analítica de los resultados del compostaje casero. En XVIII Encuentros Estatales de Amantes de la Basura. Ed. Escola Universitària Politècnica del Medi Ambient, UAB. Mollet del Vallès. Nov. 22. Barcelona, España. Tomado de las redes internacionales: http://www.compostadores.com
- Sims, J. T. 1994. Animal waste management. En: Encyclopedia of agricultural science C.J. Arntzen y E. M. Ritter, Eds. Academic Press. Vol. 1, pp. 185-201. Nueva York, EEUU.
- Sztern, D. y Pravia, M. A., 1999. Manual para la elaboración de compost, bases conceptuales y procedimientos. Oficina de Planeamiento y Presupuesto, Unidad de Desarrollo Municipal. Pub. OPS, OMS. Febrero. Montevideo, Uruguay.

***SS-08***

# Comparison among different biological remediation techniques in Tabasco soils contaminated by hydrocarbons

# Comparación de técnicas de saneamiento biológico en un suelo de Tabasco contaminado con hidrocarburos

**Dulce Oliva LEYVA-CARDOSO*, Rosario ITURBE-ARGÜELLES, María Neftalí ROJAS-VALENCIA**

Instituto de Ingeniería, UNAM, Coordinación de Ingeniería Ambiental, Grupo Saneamiento de suelos y acuíferos. Edificio 5, Circuito Escolar S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México D.F., México. Tel. 52(55)56-23-36-00 ext. 8659, Fax 52(55)56-16-21-64
*Correo electrónico: DLeyvaC@iingen.unam.mx, leyvacardoso@hotmail.com

## Abstract
The aim of this work was to compare, at laboratory level, the efficiency of three different biological remediation techniques to remove Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) in crude oil contaminated soils, from Tabasco, Mexico. Characterization of the problem soil was done at laboratory. The techniques tested were: natural attenuation, bioremediation with nutrients and bioremediation with nutrients-surfactant, the efficiencies recorded after 140 days of treatment were similar (36-39%), without significant statistical differences among them. Significant lineal correlation between the amount of TPH removed and $CO_2$ accumulated was observed. Five hydrocarbon degradatory bacteria were identified present in the soil: *Stenotrophomonas maltophilia, Enterobacter cloacae, Sphingomonas paucimobilis, Acinetobacter baumannii/calcoaceticus* and *Brevibacillus brevis*. The implementation at field level by biolabranza on site, it is considered suitable by bioremediation with nutrient-surfactant.

**Key words:** soil, oil, bacterias, natural attenuation, bioremediation

## Resumen
El objetivo del trabajo fue comparar, a nivel de laboratorio, la eficiencia de remoción de Hidrocarburos Totales del Petróleo (HTP) con tres técnicas de saneamiento biológico, en un suelo contaminado con petróleo crudo de Tabasco. Se realizó la caracterización física, química y biológica del suelo. De los tres tratamientos evaluados: atenuación natural, biorremediación con nutrimentos y biorremediación con nutrimentos-tensoactivo, las eficiencias al cabo de 140 días fueron muy similares (36-39%), no se encontraron diferencias estadísticamente significativas. Se obtuvo correlación lineal entre la cantidad de HTP removidos y el $CO_2$ acumulado. Se identificaron cinco bacterias degradadoras de hidrocarburos: *Stenotrophomonas maltophilia, Enterobacter cloacae, Sphingomonas paucimobilis, Acinetobacter baumannii/calcoaceticus* y *Brevibacillus brevis*. El escalamiento a nivel de campo por medio de biolabranza fuera del sitio (on site) se considera factible utilizando biorremediación con nutrimentos-tensoactivo.

**Palabras clave:** suelo, petróleo, bacterias, atenuación natural, biorremediación

## Introducción

En general las técnicas de saneamiento o remediación de suelos contaminados se pueden dividir en: biológicas, fisicoquímicas y térmicas. Se pueden llevar a cabo tanto *in situ* como fuera del sitio (Volke y Velasco, 2002). En este trabajo se abordan dos de tipo biológico, atenuación natural y biorremediación. La atenuación natural monitoreada incluye una variedad de procesos físicos, químicos y/o biológicos, que bajo condiciones favorables, actúan sin intervención humana para reducir la toxicidad, movilidad, masa, volumen o concentración de los contaminantes en el suelo o agua subterránea. Es una técnica de remediación *in situ* que incluye procesos destructivos de degradación biótica y abiótica, así como no destructivos como dispersión, dilución, sorción y volatilización (USEPA, 1996a). El término biorremediación se utiliza para describir una variedad de sistemas que utilizan organismos vivos (bacterias, hongos, levaduras, plantas) para degradar, transformar o remover compuestos orgánicos tóxicos a productos metabólicos inocuos o menos tóxicos (Volke y Velasco, 2002), se puede emplear organismos propios del sitio contaminado (autóctonos) o de otros sitios (exógenos), puede realizarse *in situ* o fuera del sitio, en condiciones aerobias o anaerobias (USEPA, 1996b). Los factores ambientales que afectan la biodegradación son: aceptores de electrones (oxígeno, nitrato, sulfato u otros), nutrientes inorgánicos (principalmente nitrógeno y fósforo), contenido de agua, temperatura, pH, tipo y cantidad de material orgánico presente (carbono) y presencia de metales pesados u otros compuestos que puedan inhibir el crecimiento de los microorganismos o ser tóxicos (Baker y Herson, 1994).

## Justificación

El estado de Tabasco forma parte de la zona petrolera continental más importante de México. Las emergencias ambientales por derrames de hidrocarburos de 1993 al 2001 en Tabasco sumaron un total de 919, siendo el Activo Cinco Presidentes el que presentó el mayor número de casos (38%) (García y García, 2003); de los ocho campos petroleros que lo conforman, el que presenta mayor número de derrames por el grado de corrosión de los ductos, así como por las condiciones ambientales naturales (inundación la mayor parte del año) e inducidas, es el campo petrolero Cinco Presidentes que data de los años 50´s (González, 1995; Adams *et al*., 1999).

## Objetivo

Comparar la eficiencia de remoción de Hidrocarburos Totales del Petróleo (HTP) de tres técnicas de saneamiento de tipo biológico, en un suelo contaminado con petróleo crudo del campo petrolero Cinco Presidentes, Tabasco.

## Metodología

1.-Muestreo de suelo contaminado con petróleo crudo y caracterización física, química y microbiológica del suelo

El 16 de agosto de 2005 se llevó a cabo el muestreo de suelo contaminado con petróleo crudo por un derrame relativamente reciente (año y medio), que se produjo por rotura de un oleoducto. El derrame se ubicó en una zona agrícola, con las siguientes coordenadas geográficas: 18° 12’ 13” latitud Norte y 94° 1’ 0.5” longitud Oeste (UTM: 2,012,891.84 Norte y 392,476.98 Este). Se removió la cubierta vegetal (pastizal y malezas) y se obtuvo la muestra de suelo entre los 10 y 80 cm de profundidad. Se colocó en bolsas de plástico y éstas dentro de costales. Posteriormente se trasladó al Laboratorio de Bioprocesos e Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería,

UNAM; el suelo se extendió y homogeneizó sobre un plástico para dejarlo secar al ambiente bajo un área techada. Mediante la técnica del cuarteo se tomó una muestra de 3 kg para hacer la caracterización física, química y microbiológica del suelo. Los parámetros analizados fueron: contenido de agua (gravimetría), capacidad de retención de agua (drenado en maceta), color (carta Munsell), granulometría (cribado por mallas), textura (Bouyocus), densidad real (picnómetro) y aparente (probeta), porosidad (indirecto por densidades real y aparente), pH en agua (electrométrico), conductividad eléctrica (pasta saturada-conductímetro), carbono y materia orgánica (Walkley-Black), HTP fracción pesada (gravimetría), HAP (cromatografía HPLC), nitrógeno total (infrarrojo), fósforo disponible (Bray y Kurtz 1), relación C:N:P (relaciones porcentuales), sodio, potasio, calcio y magnesio (ICP), bacterias aerobias (cuenta en placa) y actividad microbiana ($CO_2$) (respirometría por titulación ácido-base).

2.-Aplicación de las técnicas de saneamiento

Se llevaron a cabo tres tratamientos: atenuación natural, biorremediación con nutrimentos y biorremediación con nutrimentos-tensoactivo, para lo cual se pesaron muestras de 6 kg de suelo y se colocaron en charolas de aluminio de 46x37.5x5.5 cm. Cada tratamiento se realizó por duplicado y la asignación de los mismos a cada charola se realizó aleatoriamente. En los tres tratamientos biológicos se mantuvo el contenido de agua con un promedio de 16±4% durante el tiempo que duró el proceso (140 días), y la aireación de cada charola se realizó mezclando diariamente de forma manual. En el caso de los tratamientos de biorremediación, una vez que se obtuvieron las concentraciones iniciales de HTP, nitrógeno total y fósforo disponible, se determinó la cantidad de nutrimentos para obtener una relación C:N:P 100:10:1 recomendada para procesos de biorremediación, considerando como única fuente de carbono el 80% de los HTP (Fahnestock *et al.*, 1998; Corona e Iturbe, 2005) cuya concentración fue de 11,176.83 mg/kg. Finalmente en la biorremediación con nutrimentos-tensoactivo además de la fuente de fósforo se agregó el tensoactivo no iónico Emulgin 600 (EW600) con el fin de incrementar la biodisponibilidad de los hidrocarburos, a una concentración de 20 mg/kg (Torres *et al*., 2005). En los tres tratamientos se determinó la concentración de HTP (EPA 9071b-1996 y EPA 1664a-1996), la actividad microbiana por respirometría ($CO_2$) (Alef, 1998) y la cantidad de bacterias aerobias (cuenta en placa) (NOM-110-SSA1-1994 y NOM-092-SSA1-1994) a los 15, 30, 60 y 140 días. Al finalizar los tratamientos biológicos se realizó la identificación de bacterias del suelo de acuerdo con los siguientes pasos: selección y purificación de colonias bacterianas, tinción de Gram y determinación de morfología celular (cocos o bacilos), aplicación de métodos bioquímicos miniaturizados para bacterias Gram positivas (BBL Crystal, Becton Dickinson) y Gram negativas (API20E, Biomérieux) y realización de pruebas complementarias (catalasa, oxidasa y movilidad).

3.-Análisis estadístico

Para el análisis se utilizó el modelo estadístico con un solo factor en un diseño en bloques completos al azar (Gutiérrez y de la Vara, 2004). El análisis de varianza (ANOVA) se realizó previa la comprobación de los supuestos: independencia, normalidad y homogeneidad de variancias. Se utilizaron pruebas de rangos múltiples (Diferencia mínima significativa) para identificar diferencias significativas entre pares de tratamientos (significancia $\alpha$=0.05).

**Resultados**

En cuanto a la granulometría y a la textura del suelo, ambos parámetros indicaron que se trata de un suelo prácticamente arenoso, hecho que es satisfactorio para los métodos de biorremediación, ya que es preferible evitar materiales muy arcillosos (Adams *et al*., 1999) debido a que dificultan

la aireación adecuada del sistema, en cuyo caso sería necesario la adición de agentes de volumen para mejorar las condiciones de intercambio de gases. La densidad real fue 2.71 g/cm$^3$ y la densidad aparente fue 1.15 g/cm$^3$; dando una porosidad de 58%. El contenido de agua fue de 25%, y la capacidad de retención de agua de 22.5%, lo cual indica que las condiciones de aireación no son adecuadas para la biodegradación aerobia de los hidrocarburos, ya que el contenido de agua óptimo para la actividad biológica en el suelo es de 50 a 70% de la capacidad de retención (Valdez y Medina, 2005). Cabe mencionar que en el área de estudio el nivel freático es muy somero (0.8-1 m) y la precipitación es alta (> 1,500 mm anuales), lo cual podría inducir condiciones anaerobias por inundación. El color del suelo fue 10YR con intensidad 2/3 en seco y 4/4 en húmedo.

De acuerdo con la NOM-021-RECNAT-2000, el suelo en estudio se trata de un suelo moderadamente ácido (pH 5.1-6.5) y cuyos efectos de salinidad son despreciables (< 1 dS/m a 25ºC); el valor de materia orgánica fue alto (3.6-6% para suelos no volcánicos), destacando un comportamiento extremadamente hidrofóbico del suelo seco; en cuanto a la fertilidad, el nivel de contenido de fósforo disponible es bajo (< 15 mg/kg) pero muy alto de nitrógeno total (> 2,500 mg/kg). Como ya se dijo anteriormente en la metodología, se tuvo que ajustar la relación C:N:P 100:10:1 para los tratamientos de biorremediación, agregando únicamente una fuente de fósforo (fosfato de potasio dibásico grado reactivo), ya que el nitrógeno se encontró al triple de la proporción necesaria, considerando como única fuente de carbono el 80% de los HTP. En cuanto al sodio, potasio, calcio y magnesio, se encontró que los elementos divalentes ($Ca^{2+}$ y $Mg^{2+}$) son 2.6 veces mayores que los monovalentes ($Na^+$ y $K^+$). De los parámetros biológicos evaluados, la cantidad de bacterias aerobias heterótrofas fue de $3.9X10^5$ UFC/g de suelo y la actividad microbiana medida por la generación de $CO_2$ fue de 0.04 mg/kg/h, lo cual indica que el suelo es apto para llevar a cabo la biodegradación aerobia de los hidrocarburos del petróleo. En cuanto a los niveles de contaminación por hidrocarburos, se determinó una concentración de HTP de 11,176.83 mg/kg y de HAP (Σ16) de 11.78 mg/kg, con concentraciones individuales por debajo de los Límites Máximos Permisibles (LMP) en los seis que contempla la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003: 2 mg/kg respectivamente para benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno e indeno(1,2,3,c-d)pireno, y 8 mg/kg para benzo(k)fluoranteno. Todos los resultados se consideran en base seca.

En la Figura 1A se observa que los tres tratamientos tuvieron un comportamiento similar a los 15, 30, 60 y 140 días, reduciendo la concentración de HTP en el último muestreo (140 días) a 6,889, 7,203 y 6,779 mg/kg , lo que representa eficiencias de remoción de HTP de 38, 36 y 39%, respectivamente, y tasas de biodegradación de 30.63, 28.38 y 31.41 mg HTP/kg día, respectivamente. Estadísticamente no se encontraron diferencias significativas entre los tres tratamientos (α 0.05). En cuanto a la cantidad de bacterias aerobias, en los tres tratamientos también se presentó un comportamiento similar (Figura 1B).

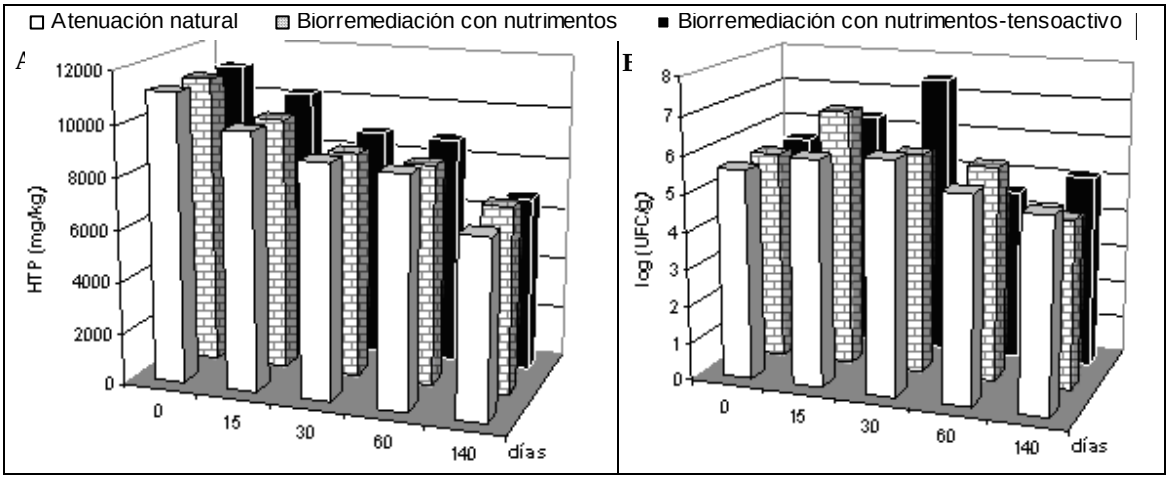



**Figura 1A) Concentración de HTP** **Figura 1B) Bacterias aerobias**

Las cinéticas de biodegradación fueron de tipo exponencial ($r^2$>0.85), el tiempo estimado para alcanzar la concentración del Límite Máximo Permisible (LMP) para suelo agrícola o residencial que es de 3,000 mg/kg (NOM-138-SEMARNAT/SS-2003) es: 14 meses para atenuación natural, 15 meses para biorremediación con nutrimentos y 13 meses para biorremediación con nutrimentos-tensoactivo.

En la Figura 2 se muestra el $CO_2$ acumulado (mg/kg) para los tres tratamientos biológicos a los 15, 30, 60 y 140 días de tratamiento. La tendencia de la generación de $CO_2$ acumulado durante los 140 días se puede considerar lineal en los tres casos ($r^2$>0.9), sin embargo, se puede ver que en los primeros 30 días la generación también sigue una tendencia lineal pero más pronunciada que en los 110 días restantes ($r^2$>0.9), lo cual se puede corroborar por sus pendientes, que representan la tasa de generación de $CO_2$ (mg $CO_2$/kg día) (Kim *et al*., 2005; Plaza *et al*., 2005). Si se utilizan los valores de ordenada al origen y pendiente para cada intervalo de tiempo, se puede estimar la generación total de $CO_2$ durante todo el tiempo de tratamiento. De esta manera se tiene que para cada tratamiento biológico se generaron en total 434.88, 429.04 y 393.21 mg $CO_2$/kg para atenuación natural, biorremediación con nutrimentos y biorremediación con nutrimentos-tensoactivo, respectivamente. Considerando que en cada tratamiento se utilizaron 6 kg de suelo, se puede calcular la cantidad de $CO_2$ generado (medido y estimado) para el intervalo considerado, así como también la cantidad de HTP removidos (degradados biológicamente) (datos no reportados). De esta manera es factible correlacionar ambas variables, en este caso si se encontró correlación lineal ($r^2$>0.95).

Se identificaron cinco bacterias Gram negativas y cinco bacterias Gram positivas, destacando la presencia de cinco bacterias degradadoras de hidrocarburos: *Stenotrophomonas maltophilia, Enterobacter cloacae, Sphingomonas paucimobilis, Acinetobacter baumannii/calcoaceticus* y *Brevibacillus brevis* (Tabla 1).

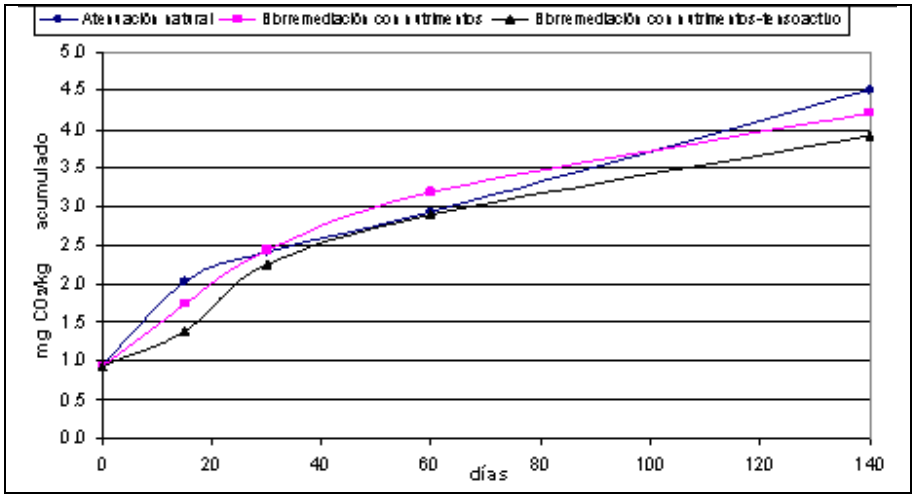



**Figura 2. $CO_2$ acumulado (mg $CO_2$/kg )**

**Tabla 1. Especies de bacterias identificadas**

| Tinción Gram | Especie | Hidrocarbonoclasta |
|---|---|---|
| Gram negativas | *Shigella spp.* | --- |
| | *Stenotrophomonas maltophilia* (anteriormente *Pseudomonas maltophilia* ó *Xanthomonas maltophilia*) | Cruz *et al*., 2003 |
| | *Enterobacter cloacae* | Escalante, 2002 |
| | *Sphingomonas paucimobilis* (anteriormente *Pseudomonas paucimobilis*) | Altamirano y Pozzo, 2000 |
| | *Acinetobacter baumannii/calcoaceticus* | Escalante, 2002 |
| Gram positivas | *Brevibacillus brevis* (anteriormente *Bacillus brevis*) | Pineda *et al*., 2002 |
| | *Paenibacillus alvei* (anteriormente *Bacillus alvei*) | --- |
| | *Listeria monocitogenes* | --- |
| | *Gemella morbillorum* | --- |
| | *Enterococcus faecium* | --- |

A pesar de que la actividad microbiana medida por la generación de $CO_2$ (0.04 mg $CO_2$/kg/h ) y la población de bacterias aerobias del suelo ($3.9X10^5$ UFC/g) indicaron que es posible que se lleve a cabo la biodegradación de los hidrocarburos de forma pasiva, el área de estudio aparentemente no cumple con las condiciones ambientales para que se lleve a cabo la atenuación natural para la remediación del suelo, dado que se encontraron rasgos hidromórficos del suelo (presencia de motas, contenido elevado de materia orgánica y microorganismos anaerobios y facultativos) producto de procesos de oxidación y reducción asociados con contenidos variables de agua durante el año (Gutiérrez y Zavala, 2002), por lo que no se considera factible la atenuación natural como técnica de remediación a escala de campo en el sitio de estudio.

De las bacterias identificadas, destaca la bacteria *A. calcoaceticus* que produce un lipopolisacárido que actúa como tensoactivo, además se ha encontrado que algunas especies de los géneros *Pseudomona* y *Bacillus* también sintetizan otros biosurfactantes (Mulligan *et al*., 2001; Cybulski *et al*., 2003), por lo que es posible que también las que anteriormente se

consideraban de estos géneros los produzcan dada su similitud filogenética (otras cuatro especies de las 10 identificadas), contribuyendo activamente en la biorremediación del suelo contaminado. En este sentido sería interesante evaluar si efectivamente estas especies producen biosurfactantes para mejorar la mineralización de los hidrocarburos y de esta manera evitar el uso de tensoactivos sintéticos, dadas las ventajas de los biosurfactantes. (Mulligan *et al*., 2001). Es importante mencionar que de las 10 bacterias identificadas, cinco de ellas se han mencionado con capacidad de degradar hidrocarburos: *Stenotrophomonas maltophilia* (Cruz *et al*., 2003), *Enterobacter cloacae* (Escalante, 2002), *Sphingomonas paucimobilis* (Altamirano y Pozzo, 2000), *Acinetobacter baumannii* (Escalante, 2002) y *Brevibacillus brevis* (Pineda *et al*., 2002) (Tabla 1).

De acuerdo con los resultados, la mayor eficiencia de remoción del contaminante y el menor tiempo de tratamiento se obtiene con la biorremediación con nutrimentos-tensoactivo, por lo que se propone el escalamiento a nivel de campo en el sitio de estudio por medio de biolabranza fuera del sitio (on site), para lo cual se tendrían que adicionar las cantidades correspondientes de fósforo y tensoactivo (EW600) en función de la cantidad de suelo tratado, y mantener las condiciones de humedad y aireación óptimas durante todo el tratamiento, en este sentido, se debe tomar en cuenta la alta precipitación regional (> 1,500 mm anuales) para evitar la saturación del suelo, y por lo tanto, condiciones anaerobias. La biorremediación es una tecnología de tratamiento que tiene la ventaja de ser adecuada para el ambiente y relativamente una alternativa factible de costo-beneficio con respecto a los tratamientos fisicoquímicos convencionales (Plaza *et al*., 2005), además no se transfiere la contaminación de un medio a otro; sin embargo, en el caso de biolabranza es necesario contar con un espacio amplio para el tratamiento, pero la mayor desventaja es el tiempo de tratamiento que puede variar de meses a años (Velasco y Volke, 2003; Iturbe *et al*., 1998).

## Conclusión

Al cabo de 140 días se obtuvo la mayor eficiencia de remoción con la biorremediación con nutrimentos-tensoactivo, 39%, con una tasa de biodegradación de 31.41 mg HTP/kg día; el tiempo estimado para alcanzar la concentración del LMP para suelo agrícola o residencial que es de 3,000 mg/kg sería de 13 meses. Se obtuvo correlación lineal entre la cantidad de HTP removidos y el $CO_2$ acumulado. Se identificaron cinco bacterias degradadoras de hidrocarburos: *Stenotrophomonas maltophilia, Enterobacter cloacae, Sphingomonas paucimobilis, Acinetobacter baumannii/calcoaceticus* y *Brevibacillus brevis*. El escalamiento a nivel de campo por medio de biolabranza fuera del sitio (on site) se considera factible.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el asesoramiento en el análisis estadístico a Francis I. Soler Anguiano, a Leonardo García Hernández y a Ruperto Landeros Izquierdo por su apoyo en la ubicación del derrame de petróleo crudo, así como a Carlos Flores Torres quien diseñó el equipo de lavado mecánico, y también, a Daniel Flores Vázquez, Carlos Flores Vázquez y Jesús Flores Torres que colaboraron en el muestreo del suelo contaminado.

**Bibliografía**

Adams, R., Dominguez, R. V., García, H. L., 1999. Potencial de la biorremediación de suelo y agua impactados por petróleo en el trópico mexicano. Terra, 17(2):159-174.

Alef, K., 1998. Soil respiration. En: Alef, K., Nannipieri, P. (Eds). Methods in applied soil microbiology and biochemistry, p. 214-216. Academic Press. Harcourt Brace & Company, Publishers. Great Britain, 576 p.
Altamirano, G. M. y Pozzo, A. M. G., 2000. Aislamiento e identificación de bacterias hidrocarburolíticas provenientes de un suelo sometido a biorremediación. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, III-131. Porto Alegre, Brasil.
Baker, K. H. y Herson, D. S., 1994. Biorremediation. McGraw-Hill Inc, USA.
Corona-Ramírez, L., Iturbe-Argüelles, R., 2005. Atenuación natural en suelos contaminados con hidrocarburos. Ingeniería Investigación y Tecnología, VI(2):119-126.
Cruz, C. M. R., Jiménez, H. R., Espitia, C. A., Uribe, H. K., Torrecilla, D. V., Castañeda, B. M. T., Pérez, A. M. y Villalpando, C. R. E., 2003. Bacterias nativas de suelos contaminados con residuos derivados de la explotación del petróleo. Primer congreso interamericano.
Cybulski, Z., Dziurla, E., Kaczorek, E. y Olszanowski, A., 2003. The influence of emulsifiers on hydrocarbon biodegradation by Pseudomonadacea and Bacillacea strains. Spill Science & Technology Bulletin, 8(5-6): 503-507.
EPA 9071b-1996. n-Hexane Extractable Material (HEM) for sludge, sediment, and solid samples. Revisión 1.
EPA 1664a-1996. n-Hexane Extractable Material (HEM; oil and grease) and silica gel treated n-Hexane Extractable Material (SGT-HEM; non-polar material) by extraction and gravimetry.
Escalante, G. R. M., 2002. Biodegración de crudo de petróleo en terrarios. Tesis de maestría (Biotecnología). UNMSM, Lima, Perú.
Fahnestock, F. M., Wickramanayake, G. B., Kratzke, R. J., Major, W. R., 1998. Biopile design, operation and maintenance handbook for treating hydrocarbon-contaminated soils. Battelle Press, USA, 163 p.
García, H. L. y García, S. N., 2003. Derrames de hidrocarburos del petróleo en Tabasco, orígenes y situación actual. KUXULKAB Revista de Divulgación, 9(17): 19-22.
González, R. G. A., 1995. Impacto ambiental de la industria petrolera en el Estado de Tabasco. Memoria de práctica profesional (Ingeniero Agrónomo Fitotecnista). UNACH. Villaflores, Chiapas, 102 p.
Gutiérrez, M. C. y Zavala, J., 2002. Rasgos hidromórficos de suelos tropicales contaminados con hidrocarburos. Terra, 20: 101-111.
Gutiérrez, P. H. y de la Vara, S. R., 2004. Análisis y diseño de experimentos. McGraw-Hill Interamericana, 571 p.
Iturbe, A. R., Castro, R. A. y Madrigal, M. I., 1998. Técnicas de rehabilitación de suelos y acuíferos. Series del Instituto de Ingeniería, UNAM. Núm 612, 97 p.
Kim, S.-J., Choi, D. H., Sim, D. S., Oh, Y. S., 2005. Evaluation of bioremediation effectiveness on crude oil-contaminated sand. Chemosphere, 59: 845-852.
NOM-021-RECNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. DOF (31-12-2002).
NOM-138-SEMARNAT/SS-2003. Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación. DOF (30-03-2005).
NOM-092-SSA1-1994. Bienes y servicios. Método para la cuenta de bacterias aerobias en placa. DOF (12/12/1995).
NOM-110-SSA1-1994. Bienes y servicios. preparación y dilución de muestras de alimentos para su análisis microbiológico. DOF (10/05/1995).
Mulligan, C. N., Yong, R. N., y Gibbs, B.F., 2001. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. Engineering Geology, 60: 371-380.
Pineda, F. G., Boll, A. G., Mesta, H. A. M., 2002. Biodegradación de asfaltenos por un consorcio microbiano aislado de petróleo crudo "Maya". Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 18(2): 67-73.
Plaza, G., Ulfig, K., Worsztynowicz, A., Krzeminska, B. y Brgmon, R. L., 2005. Respirometry for assessing the biodegradation of petroleum hydrocarbons. Environmental Technology, 26: 161-169.
Torres L. G., Rojas N., Bautista G. e Iturbe R., 2005. Effect of temperature, and surfactant´s HLB and dose over the THP-diesel biodegradation process in aged soils. Process Biochemistry, 40: 3296-3302.
Valdéz, M. y Medina, J. N., 2005. Ecología microbiana del suelo. Compendio práctico. IPN, México, 130 p.
Velasco, J. A. y Volke, T., 2003. El composteo: una alternativa tecnológica para la biorremediación de suelos en México. Gaceta Ecológica INE, 66: 41-53.
Volke, S. T. y Velasco, T. J. A, 2002. Tecnologías de remediación de suelos contaminados. INE-SEMARNAT, 64 p.
USEPA, 1996a. Guía del ciudadano: medidas biocorrectivas. Ficha tecnológica. EPA-542-F-96-023.
USEPA, 1996b. Guía del ciudadano: atenuación natural. Ficha tecnológica. EPA-542-F-96-026.

# WATER AND WASTEWATER

# AGUA y AGUAS SUBTERRÁNEAS

*AQ-01*

# DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN OPERACIONAL A PEQUEÑA ESCALA DE UN POTABILIZADOR SOLAR PARABÓLICO PARA AGUA

# DESIGN, CONSTRUCTION, AND OPERATIONAL EVALUATION AT SMALL SCALE OF A WATER PARABOLIC SOLAR POTABILIZER

**Edgar CASTILLO-MONROY, efcastil@hotmail.com**
**René Fernando CUESTAS-SGUERRA, renecuestas@hotmail.com**
**Iván René RINCÓN-ACELAS, ivanrene1980@hotmail.com**

Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

## ABSTRACT
This project is about development of a technological application of the solar power using its radiation that allows us the heating of a fluid; in this case, water. Making a microbiological treatment to produce drinkable water for their application in small rural communities. For this objective, a solar collector system was design and built of kind called cylindrical parabolic collector (CPC) . After was carried out a profile of temperatures of flat plane collectors made by Castillo–Barrios (UIS:2002), and finally was necessary to find a temperature to which was possible the elimination of the most of coliforms presents in the water, in such a way that their quality improved microbiological to be able to be used in human consumption

Key words: Drinkable water, parabolic trough collector, solar power.

## RESUMEN
El presente proyecto contiene el desarrollo de una aplicación tecnológica de la energía solar, utilizando su radiación, que nos permite el calentamiento de un fluido; en este caso: agua. Haciendo un tratamiento microbiológico, que conlleve a su potabilización, para su aplicación en pequeñas comunidades rurales. Para tal fin, se diseño y construyó un colector solar compuesto, del tipo conocido como colector cilindro parabólico (CCP) .Se realizó un perfil de temperaturas para el colector solar de placa plana construido por Castillo–Barrios (UIS:2002), y finalmente se encontró una temperatura de proceso para el CCP en la cual se mejore la calidad microbiológica del agua.

Palabras clave: Agua, potabilización, colector cilindro-parabólico, energía solar.

## ANTECEDENTES

Los principales estudios sobre CCP, se encuentran en el instituto técnico de Chipre, donde el doctor Soteris Kalogirou, ha incursionado en este campo obteniendo grandes resultados. En su articulo " Design and performance characteristics of a parabolic-trough solar-collector system" (1992). Presentó un paralelo entre las ventajas y desventajas entre un colector de placa plana y un CCC; para el año de 1994 en " Low cost high accurancy parabolic troughs construction and evaluation" , presenta opciones de construcción de los CCP, utilizando madera sintética y foil de aluminio, como alternativas de alta durabilidad y reducción de costos.

## METODOLOGÍA DESARROLLADA

La metodología utilizada, se basó en las siguientes fases:

**Primera Fase:** Se realizó un análisis del perfil de temperaturas del colector solar de placa plana elaborado por el Castillo – Barrios (UIS-2002).

**Segunda Fase:** Construcción del colector solar parabólico, adecuado para la evaluación operacional y haciendo la proyección necesaria para un sistema con producción de 1 $m^3$/día, su control y diseño.

**Tercera Fase:** Consistió en analizar los resultados obtenidos por ambos colectores solares, para realizar un paralelo entre los índices de desempeño presentado por los diferentes tipos de geometría.

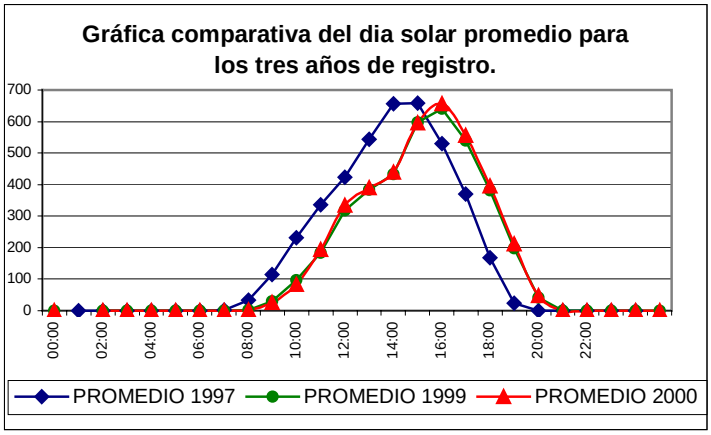
## RESULTADOS OBTENIDOS

La información que se analizó para la región del Magdalena Medio corresponde a los años 1997, 1999 y 2000 y fue obtenida por Castillo y Barrios (2002) en el proyecto de grado ***Desarrollo de un sistema prototipo para potabilización de agua mediante energía solar en comunidades rurales del Magdalena Medio¨***. Por razones de tipo operacional la información no es la misma para todos los años; para el año 1997 se analizó información de 5 meses, para el año 1999, diez meses y para el año 2000, ocho meses. Todos estos son registros diarios de la radiación que incide sobre la ciudad.

La información que se analizó para la ciudad de Bucaramanga corresponde a los años 2001, 2002 y 2003. Lo mismo que en la información del Magdalena Medio, la información no es la misma en todos los años; así por ejemplo, para el año 2001se analizó información para seis meses, para el año 2002 cinco meses y para el año 2003, tres meses.

Se llevan los registros a promedios anuales haciendo la comparación de los valores más relevantes para cada año y se calcula el potencial energético en kW-h recibido cada año en la ciudad calculando el área bajo la curva media anual de radiación.

- **Análisis anual de la radiación en Barrancabermeja (Figura 1)Figura 1.** Gráfica




comparativa del día solar promedio en Barrancabermeja

Obteniéndose: Año 1997 (5 meses de registro) : 7.9 (kW-h)/m$^2$
Año 1999 (10 meses de registro): 8.0 (kW-h)/m$^2$
Año 2000 (8 meses de registro): 8.1 (kW-h)/m$^2$
En promedio: 8.0 kW-h/m$^2$ , día promedio.

- **Análisis anual de la radiación en Bucaramanga (Figura 2)**

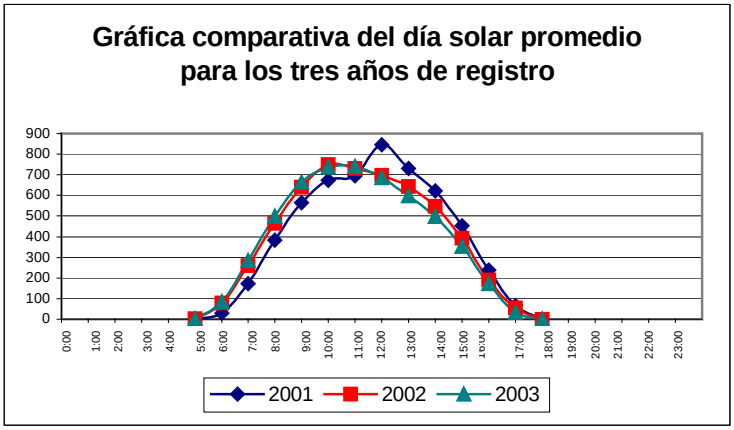



**Figura 2.** Gráfica comparativa del día solar promedio en Bucaramanga

Obteniéndose: Año 2001 (6 meses de registro) : 5.59 (kW-h)/m$^2$Año 2002 (5 meses de registro): 4.25 (kW-h)/m$^2$Año 2003 (3 meses de registro): 6.92 (kW-h)/m$^2$
En promedio: 5.4 kW-h/m$^2$ , día promedio.

En conclusión la radiación solar disponible en Bucaramanga por año se considera como buena, sin llegar al nivel de Barrancabermeja, sitio que se presenta como una mejor opción para el trabajo del colector.

- **Perfil de temperaturas del colector solar de placa plana:**

Se hizo con el fin de determinar el comportamiento térmico del colector solar de placa plana. Para el análisis de este perfil, se dividió el colector en 121 puntos, 5 puntos en sentido horizontal (De la A a la E) y 30 puntos en sentido vertical. Se hicieron dos tipos de pruebas:

> **Parciales*:*** secciones especificas, en sentido horizontal (30 pruebas de 3 horas cada una), y en sentido vertical (24 pruebas de 2 horas cada una). Estas pruebas se hicieron sin usar vidrios para el efecto invernadero
>
> **Globales*:*** Luego del análisis de las pruebas parciales, se determinaron 6 puntos representativos a nivel general en el colector, donde se hicieron 5 pruebas, una por día (de 7:30am a 4:30pm). En estas pruebas se usó un doble vidrio, para trabajar con el efecto invernadero. En total fueron 59 pruebas.

- **Resultados del análisis del perfil del temperaturas para el placa plana:**

- El colector de placa plana presenta un sobredimensionamiento del 50%, en cuanto a la relación longitud de tubería/ área de exposición solar.
- Los codos presentan perdidas térmicas con respecto al colector en general; por lo que se recomienda trabajar con el menor número de codos posibles en este tipo de colectores.
- El colector presenta un alto grado de inercia térmica.
- Se demostró la importancia del efecto invernadero (cubierta de doble vidrio), aumentando y manteniendo altas temperaturas de operación en el colector.
- El material del armazón presenta problemas debido a deformaciones por efectos térmicos.

- **Evaluación operacional del colector cilindro parabólico de experimentación**

Este colector fue diseñado a pequeña escala para su análisis experimental, siendo modular en su construcción, para así, poder cambiar su longitud, dependiendo de su requerimiento (por ejemplo para el cálculo de un sistema para potabilización de 1 $m^3$/día. En la Figura 3 se muestran las partes de este colector y en la Figura 4 su fotografía.

El sistema de rotación es manual y primario; consta de dos chumaceras soportadas al eje principal del esqueleto del colector; se utiliza un piñón de 140 dientes que permite que el movimiento se realice cada 10 minutos.

Además se utilizaron en el colector unidades complementarios como son: Cubiertas de vidrio en ángulo, intercambiador de calor fabricado en aluminio, mangueras especiales para agua potable y un aislante térmico.

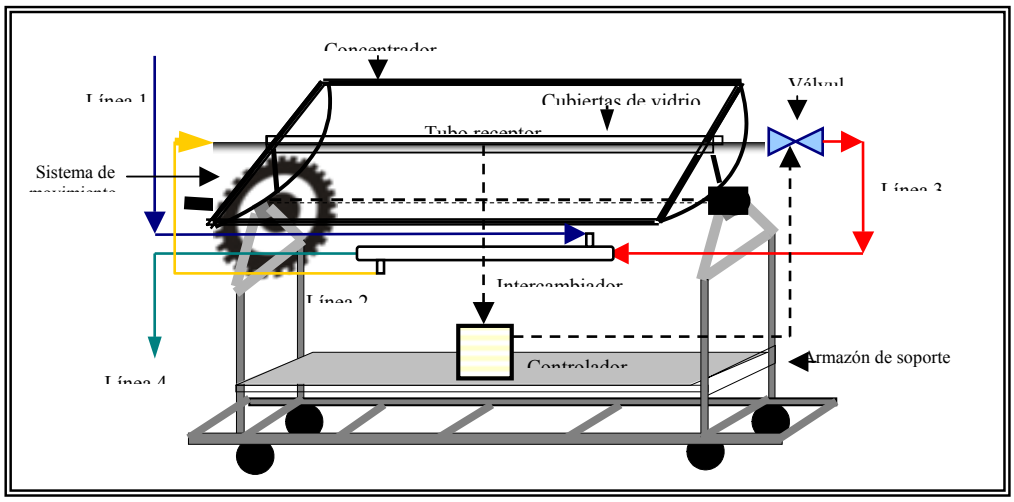



**Figura 3.** Partes del CCP

Las pruebas se realizaron durante veinticuatro días bajo diferentes condiciones climáticas, donde se muestra la ganancia térmica hasta en 10°C dada por el intercambiador de calor, y la alta reflectividad y baja emisividad del material del concentrador ("Foil" o papel de aluminio); esto último se muestra en las bajas temperaturas del material, que durante los tiempos de operación, permanecen por debajo de los 40°C.

Figura 4. Fotografía del colector

• **Pruebas de desinfección:** Se tomó una muestra de agua del Río de Oro, en el sector de Bahondo ubicado en el municipio de Girón.(Santander), a la cual se le realizo un análisis microbiológico por la técnica de Fermentación de tubos múltiples, donde se determinó que la temperatura de trabajo para la potabilización del agua tratada en el CCP es de 65°C, como se ve en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Análisis microbiológico de aguas

| No PUNTO | COLIFORMES TOTALES, NMP /mL | COLIFORMES FECALES, NMP /mL |
|---|---|---|
| MUESTRA INICIAL | 460,000 | 43,000 |
| PUNTO 30°C | 460,000 | 43,000 |
| PUNTO 35°C | 460,000 | 43,000 |
| PUNTO 37°C | 460,000 | 43,000 |
| PUNTO 40°C | 460,000 | 43,000 |
| PUNTO 45°C | 240,000 | 15,000 |
| PUNTO 53°C | 43,000 | 9,000 |
| PUNTO 60°C | 4,000 | 4,000 |
| **PUNTO 65°C** | **< 3** | **< 3** |
| PUNTO 70°C | < 3 | < 3 |
| PUNTO 81°C | < 3 | < 3 |

Se determinó que la eficiencia promedio de este colector es de 0.6611, considerando este resultado como bueno para la operación de este tipo de dispositivos, además superando la eficiencia media dada por el colector de placa plana (Tabla 2).

**Tabla 2.** Indicadores de desempeño de los colectores en estudio

| Indicador | Colector parabólico (CCP) | Colector placa plana |
|---|---|---|
| Temperatura de operación, ºC | 70 | 50 |
| Capacidad de producción (agua tratada por hora), L | 0 - 15 | 0 - 10 |
| Producción promedio de agua tratada, L $h^{-1}$ | 7.5 | 5 |
| Tiempo promedio de operación en el sitio de pruebas, h | 5 | 5 |
| Producción de agua tratada por $m^2$ de colector, L $h^{-1}$ $m^{-2}$ | 4 | 5 |
| Capacidad calorífica por $m^2$ de colector, kJ $m^{-2}$ | 0.933 | 0.576 |
| Longitud de tubería por $m^2$ de colector, m | 1 | 12 |
| Área necesaria para un sistema de 1 $m^3$ $d^{-1}$ en el sitio de pruebas, $m^2$ | 27 | 50 |
| Tiempo promedio de posible ejecución en el sitio, h | 8 | 8 |
| Área necesaria para un sistema de 1 $m^3$ $d^{-1}$ en el sitio de posible ejecución (dato teórico), $m^2$ | 16 | 28 |
| Eficiencia instantánea térmica promedio, % | 66.11 | 50.04 |

Por último, se realizó un análisis comparativo en los indicadores de desempeño; como se muestra en la tabla anterior, donde se observó las ventajas de implementar el colector cilindro parabólico, puesto que su capacidad calorífica y eficiencia térmica es más alta que con el colector de placa plana; mostrando alta reducción en la necesidad de área expuesta para cualquier sistema de potabilización microbiológica que se haga por este medio, debido a que el CCP construido para este proyecto posee un factor de concentración alto con respecto al colector de placa plana. El

costo de construcción de este prototipo CCP es de $ 1,690,000 ($US 725) y, para el sistema de 1 $m^3$ $d^{-1}$ (utilizando 3 colectores en paralelo con longitud de 3.6 m) en el sitio de posible ejecución es de $ 5,000,000 ($US 2146), dando un costo aproximado por litro de cuatro pesos colombianos.

## CONCLUSIONES

Se diseñó y construyó un colector cilindro parabólico en materiales de alta resistencia a la intemperie - buena eficiencia óptica (papel de aluminio), buena producción de agua potable por día - eficiencia térmica por encima del 65% y por su base modular ofrece la ventaja de acoplarse a diferentes tipo de sistemas.El CCP presenta alta sensibilidad a los cambios de radiación directa, con condiciones de nubosidad, las temperaturas en el tubo receptor descienden hasta en 20ºC por tiempos prolongados.

La temperatura para la eliminación de todos los microorganismos es de 65°C. Para obtener resultados de alta confiabilidad se recomienda una temperatura de 70ºC.Dada la importancia del mecanismo de movimiento, es necesario profundizar en el desarrollo operacional de este mecanismo.

## BIBLIOGRAFÍA

BARRIOS, M. 2002. Desarrollo de un sistema prototipo para potabilización de agua mediante energía solar en comunidades rurales del magdalena medio. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander. Pp. 95-159.

FERNÁNDEZ-D, P. Procesos termosolares en baja, media y alta temperatura. Universidad de Cantabria, España: Departamento de ingeniería eléctrica y energética. Redes internacionales ("Internet"). Consultado en 2006:
http://personales.ya.com/universal/TermoWeb/EnergiasAlternativas/solar/PDFs/Solar1.pdf

KALOGIROU, S. et al. 1994. Design and performance characteristics of a parabolic-trough solar-collector system. Nicosia, Cyprus: Applied Energy, 47:341-354.

*AQ-02*

# Nitrification and denitrification of spend amines solutions from sweetening natural gas plants

# Nitrificación y desnitrificación de aminas gastadas reales provenientes de procesos de endulzamiento de gas natural

**Ricardo Iván MACÍAS-ONTIVEROS, Alfonso DURÁN-MORENO**

PIQAyQA, Facultad de Química, UNAM. Edificio E, Laboratorio 301, Ciudad Universitaria, 04510 México, D. F., México. Tel. (55) 5622 5293, Fax (55) 56225303.
Correo-e (E-mail): ing.macias@gmail.com, alfdur@servidor.unam.mx

## RESUMEN

Los principales procesamientos del gas natural consiste en: la eliminación de compuestos ácidos ($H_2S$ y $CO_2$), o también llamado endulzamiento. Se entiende por endulzamiento al proceso de la eliminación de compuestos ácidos ($H_2S$ y $CO_2$) mediante el uso de tecnologías que se basan en sistemas de absorción-agotamiento utilizando un solvente selectivo (IMP, 2005). De los solventes disponibles para remover $H_2S$ y $CO_2$ de una corriente de gas natural, las alcanolaminas son generalmente las más aceptadas y mayormente usadas que los otros solventes existentes en el mercado (Domenech et al, 2001). Tras varios ciclos de uso estas aminas van perdiendo su poder absorbente, convirtiéndose en sales estables al calor, conocidas como "aminas gastadas" (Gutiérrez, et al, 2005). El objetivo de este trabajo es determinar las mejores condiciones de degradación biológica de aminas gastadas provenientes de los procesos de endulzamiento de gas natural en un sistema biológico en continuo por lodos activados. En la primera etapa se realizaron pruebas experimentales por triplicado para la caracterización de las aminas gastadas reales provenientes de la refinería de Salamanca, Guanajuato. La Demanda Química de Oxígeno (DQO) fue de 1162.67 mg/ L con lo cual se preparó una solución sintética con dietanolamina (DEA) con una DQO similar a la de la amina gastada real. Se construyeron las unidades experimentales donde se adicionaron lodos activados provenientes de la PTAR de ciudad Universitaria de la UNAM. Se adicionó la solución sintética y se aclimataron los microorganismos en un periodo de 20 días naturales. Se realizaron pruebas de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) donde se obtuvieron eficiencias de remoción por arriba del 80%. Esto indica que los microorganismos están en las mejores condiciones para que se prosiga con la siguiente etapa la cual es agregar concentraciones conocidas de sulfuros para simular una amina gastada real, y así ir aclimatando los microorganismos para las nuevas aminas. En la segunda etapa de este trabajo se comprobará por primera vez que las aminas gastadas reales sí pueden ser degradadas por un sistema biológico a pesar de su toxicidad, utilizando microorganismos aclimatados capaces de poder degradarlas.

## INTRODUCCIÓN

### *REFINACIÓN DE GAS NATURAL*

El gas natural se ha constituido junto con el petróleo; como las fuentes de energía primaria más importantes de México, aportan en conjunto el 91 % del total. Su importancia relativa ha crecido en el Mundo y particularmente en los últimos 10 años en México debido principalmente a la

necesidad ambiental de utilizar combustibles mas limpios, eficientes, de fácil acceso y económicos (Manzanilla, 2005). La Industria Mexicana Petrolera, requiere que se desarrolle más infraestructura para el procesamiento de gas natural además de modernizar la ya existente. Uno de sus principales procesamientos consiste en: La eliminación de compuestos ácidos ($H_2S$ y $CO_2$), o también llamado endulzamiento. Se entiende por endulzamiento al proceso de la eliminación de compuestos ácidos ($H_2S$ y $CO_2$) mediante el uso de tecnologías que se basan en sistemas de absorción-agotamiento utilizando un solvente selectivo (IMP, 2005).

De los solventes disponibles para remover $H_2S$ y $CO_2$ de una corriente de gas natural, las alcanolaminas son generalmente las más aceptadas y mayormente usadas que los otros solventes existentes en el mercado (Domenech et al., 2001). Ellos ofrecen buena reactividad a bajo costo y buena flexibilidad en diseño y operación (Kumar, 1987). Tras varios ciclos de uso estas aminas van perdiendo su poder absorbente, convirtiéndose en sales estables al calor, conocidas como "aminas gastadas" (Gutiérrez, 2005).

## *CLASIFICACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES EN LA INDUSTRIA DE LA REFINACIÓN PETROLERA*

De las aguas residuales (Tabla 1) utilizadas en los diferentes procesos de refinación se puede encontrar siguiente clasificación (Agüera, 2005). Dentro de esta clasificación las aguas residuales que se generan en el procesamiento de gas natural con especial interés son: las aminas gastadas. Debido a que producen un grave impacto en el medio acuático que los recibe por su alta concentración de materia orgánica, sulfuros y compuestos nitrogenados.

Tabla 1. Clasificación de aguas residuales de la industria de la refinación

| | | | |
|---|---|---|---|
| Desalado | Destilación atmosférica | Destilación al vacío | Aguas para Vapor para calentamiento |
| Aguas para Vapor para proceso | Hidrodesulfuración | Lubricantes | Petroquímica |
| Aguas ácidas | **Aminas gastadas** | Aguas amargas | Corrientes aceitosas, etc. |

## PROCESOS BIOLÓGICOS CONVENCIONALES Y NO CONVENCIONALES PARA TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Entre los procesos secundarios o biológicos de tratamiento de aguas residuales, el proceso de lodos activados ha sido utilizado desde hace mucho tiempo (Figura 1). Es un proceso de tratamiento por el cual el agua residual y el lodo biológico (microorganismos) son mezclados y aireados en un tanque denominado aireador, los flóculos biológicos formados en este proceso se sedimentan en un tanque de sedimentación, lugar del cual son recirculados nuevamente al tanque aireador o de aireación (Metcalf & Eddy, 1996).

## PROCESOS BIOLÓGICOS CONVENCIONALES

Se usan diversas modificaciones en el proceso de lodos activados, para mejorar el funcionamiento o disminuir los costos, aunque la mayoría siguen el mismo principio en el cual se basan los lodos activados convencionales (Macías-Ontiveros, 2005). Dichas modificaciones son las siguientes:

Estabilización por contacto
- Aireación por etapas
- Aireación extendida
- Zanjas de oxidación
- Mezcla completa
- Aireación descendente
- Sistema con oxígeno puro
- Filtros percoladores
- Biodiscos
- Lagunas aireadas, etc.

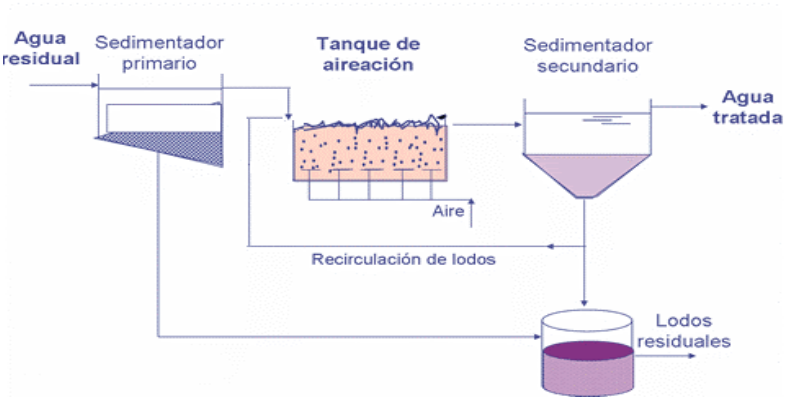



Figura 1. Esquema de un sistema de lodos activados convencional

***PROCESOS BIOLÓGICOS NO CONVENCIONALES***

El objetivo de este tipo de procesos biológicos es la eliminación de contaminantes concretos que no se eliminan con tratamientos biológicos convencionales como son detergentes, metales pesados y plaguicidas, fósforo, nitrógeno, minerales, virus, compuestos orgánicos volátiles, etc. (Macías-Ontiveros, 2005). Podemos encontrar los siguientes procesos:

Aireación de Alta Tasa
- Aireación Modificada
- Sistemas Aireados y Decantados Intermitentemente
- Sistema Bardenpho
- Selector de Lodos Activados
- Reactor Discontinuo Secuencial
- **Nitrificación-Desnitrificación en un Solo Tanque**
  **Nitrificación-Desnitrificación en tanques Separados**

**METODOLOGÍA**

El trabajo experimental se realizó en el Laboratorio 301 del edificio E de la Facultad de Química de la UNAM, de la siguiente manera:

- 1. Pruebas para determinar la caracterización de las aminas gastadas reales y acondicionamiento de los microorganismos y
- 2. Pruebas a régimen continuo utilizando aminas gastadas reales.

Las cuales se desarrollaron de la siguiente forma:

1. Pruebas para determinar la caracterización de las aminas gastadas reales y acondicionamiento de los microorganismos

**Se construyeron reactores experimentales con la finalidad de tener un sistema biológico no convencional por lodos activados tipo nitrificación - desnitrificación donde se hicieron ensayos experimentales por triplicado para determinar la composición de las aminas gastadas reales.**

1.1. Aclimatación de los microorganismos
Con los resultados obtenidos de la caracterización de las aminas gastadas reales, se preparó una solución sintética con dietanolamina (DEA) pura, la cual se obtuvo de grupo IDESA petroquímica. Se comenzó a adicionar a los reactores experimentales construidos y se realizaron análisis microscópicos para conocer el desarrollo de los microorganismos al contacto con la solución sintética.

2. Pruebas a régimen continuo utilizando aminas gastadas reales

Una vez aclimatados los microorganismos a las aminas sintéticas, serán sustituidas por aminas gastadas reales para realizar las pruebas correspondientes y así obtener las mejores condiciones de operación en el sistema. Dichas pruebas serán: Demanda química de oxígeno (DQO), sulfuros, sólidos y sales disueltas, nitratos, nitritos, nitrógeno amoniacal y nitrógeno orgánico.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1. Pruebas para determinar la caracterización de las aminas gastadas reales y acondicionamiento de los microorganismos

Se realizó la caracterización de las aminas gastadas reales (DEA) provenientes de la Refinería de Salamanca, Guanajuato, México, donde se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 2. Estos resultados muestran la composición de la amina gastada real, con lo cual se podrá tener valores de referencia que no se han reportado en la literatura anteriormente.

Tabla 2. Caracterización de aminas gastadas reales

| ANÁLISIS | VALOR | UNIDAD |
|---|---|---|
| DQO | 1162.67 | (mg $O_2$ / L ) |
| Nitratos | 12.9 | (mg N-$NO_3$ / L) |
| Nitritos | 0.02 | (mg N-$NO_2$ / L) |
| Nitrógeno orgánico | 6.3 | ( mg N-Org / L) |
| Nitrógeno amoniacal | 9.1 | ( mg N-$NH_3$ / L |

| | | |
|---|---|---|
| Nitrógeno Kjeldahl | 15.4 | (mg N-NTK / L) |
| Nitrógeno total | 28.32 | ( mg / L ) |
| Sulfuros | 26 | ( mg $S^{-2}$ / L) |
| Oxígeno disuelto | 3.5 | (mg / L) |
| Conductividad | 5.52 | (mS) |
| Potencial redox | -378.5 | (mV) |
| Valor de pH | 12 | pH |

### 1.2. Degradación de solución sintética en términos de DQO

Se realizaron pruebas de DQO (Figura 2) para evaluar el efecto que tienen los microorganismos sobre la solución sintética con DEA que se adicionó. La concentración inicial fue de 798 mg / l pero a partir del 5 día se adicionó con una concentración de 1038 mg/ l obteniendo los siguientes resultados:

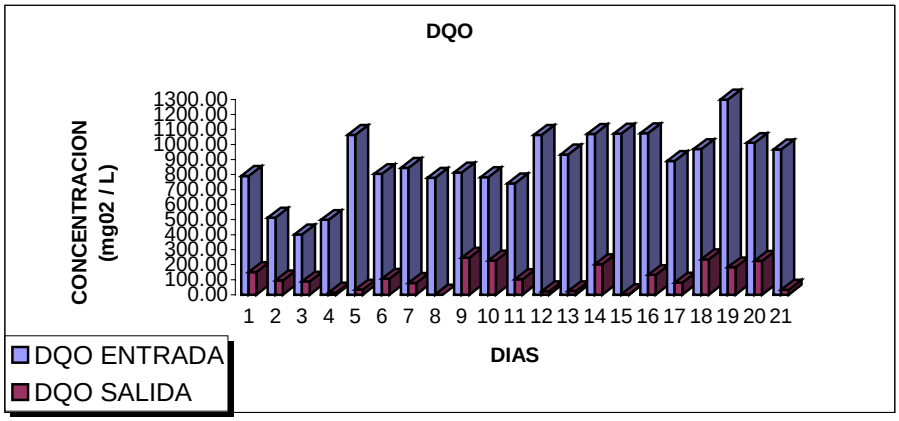



Figura 2. Degradación de solución sintética con DEA

### 1.3 Porcentaje de remoción de solución sintética en términos de DQO

Obteniendo los resultados anteriores se puede evaluar la eficiencia de remoción (Figura 3) de la solución sintética con DEA, en términos de DQO, con los siguientes resultados.

## 2. <u>Pruebas a régimen continuo utilizando aminas gastadas reales</u>

Como ya se tienen aclimatados los microorganismos a la degradación de aminas sintéticas, se sustituyeron las aminas gastadas sintéticas por aminas gastadas reales. En el sistema de nitrificación-desnitrificación construido se obtuvieron las mejores condiciones de operación para adaptación de los microorganismos a la amina gastada real.

### 2.1 Degradación de aminas gastadas reales medidas como DQO

Se realizaron pruebas de DQO (Figura 4) para evaluar el efecto que tienen los microorganismos sobre la amina gastada real. Debido a la concentración alta en términos de DQO y sulfuros, se

preparó una dilución 50/50, esto es, 50% amina gastada real y 50% agua de la llave. La concentración inicial fue de 798 mg / l pero a partir del 5 día se adicionó con una concentración de 1038 mg/ l obteniendo los siguientes resultados:

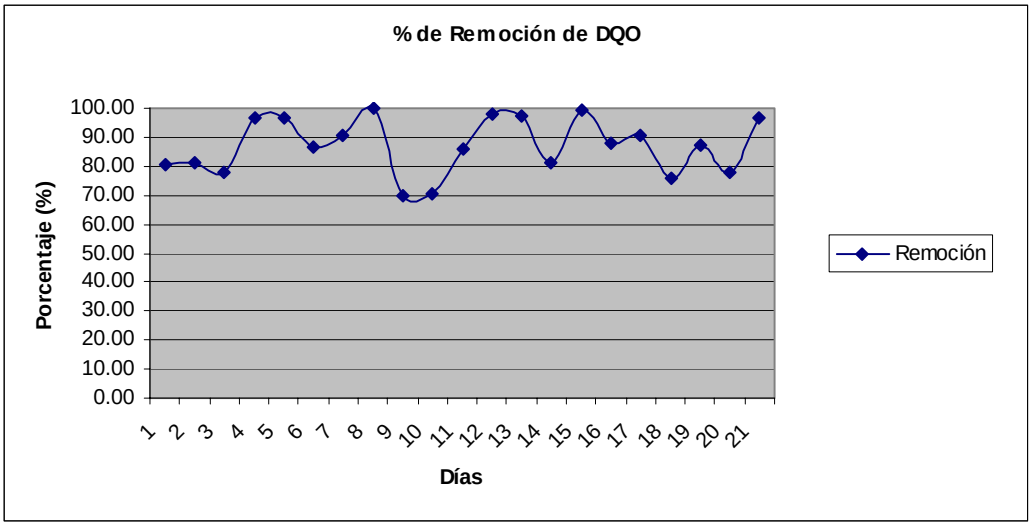



Figura 3. Porcentaje de remoción de solución sintética con DEA

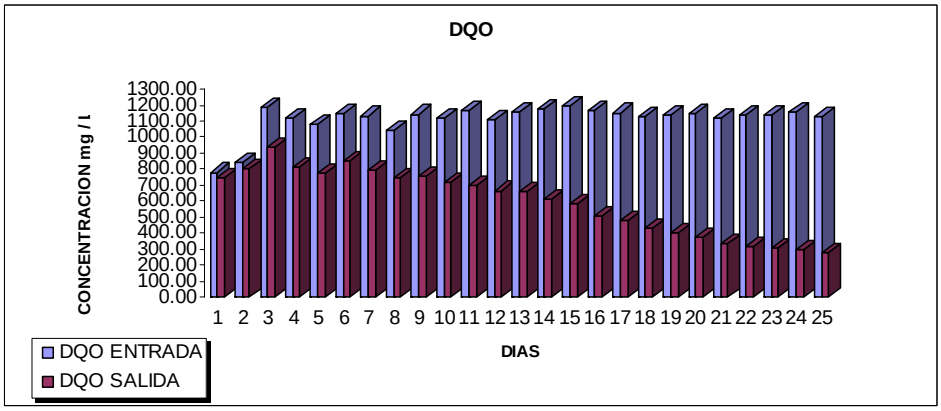



**Figura 4. Degradación de aminas gastadas reales**

## CONCLUSIONES

Las aminas gastadas representan una fuerte contaminación por las altas concentraciones de compuestos contaminantes que vienen incluidas dentro de las aguas residuales donde son descargadas a cuerpos receptores o al subsuelo. Hasta el momento, en este trabajo se realizaron experimentos con una solución sintética que contenga DEA. Se demostró que después del periodo de aclimatación de los microorganismos a la solución sintética, lograron una remoción del mismo por arriba del 95% lo cual indica que los microorganismos están en las mejores condiciones para aclimatarlos con la amina gastada real. Se llevo a cabo la aclimatación de los microorganismos con la amina gastada real durante 2 semanas, se observó al principio desarrollo de bacterias, y de ciliados libres y fijos, con lo cual, el efluente del sistema, poco a poco fue mejorando y clarificándose, de tal modo que a partir de la 3 semana se comenzarán a realizar las

técnicas analíticas para determinar la calidad del efluente y por primera ves demostrar que si es posible realizar la biodegradación de las aminas gastadas reales

## BIBLIOGRAFÍA

**Domenech**, X., Jardim, W.F., Litter, M.I. 2001. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). Libro Electrónico. Buenos Aires, Argentina. Dirección electrónica (redes internacionales): http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/06cap01.pdf

**Macías-Ontiveros**, R. I. 2005. Tratamiento de Aguas Residuales Mediante el Proceso de Lodos Activados. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Veracruzana. Junio. Xalapa, Veracruz, México.

**Manzanilla,** S.F. 2005. Mesa Redonda: Desarrollo Industrial Química, Petroquímica y Refinación. Academia de Ingeniería. II Congreso Nacional. Palacio de Minería, Noviembre 9-11. México, D.F. México.

Gutiérrez-**M., N., Marbán-C., D., Durán-M., A. 2005. Evaluación de la Biodegradación de Alcanolaminas Utilizadas en el Endulzamiento de Gas Natural. En Memorias de la XLV Convención Nacional del IMIQ. Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos. Mérida Yucatán, México.**

**IMP.** 2005. Gas. Acerca del Petróleo. Apuntes Electrónicos. Instituto Mexicano de Petróleo. Actualización 17 de noviembre. México D.F. México.

**Kumar**, S. 1987. Gas Production engineering. Contributions in Petroleum Geology and Engineering. Gulf Publising Company Editions. Pp. 255-273. Houston, Texas, EEUU.

*AQ-03*

# Modified model for solid extraction, MMSE, to follow-up surface waters pollution

# Modelo modificado de extracción en fase sólida (MMEFS) para el seguimiento de la contaminación de aguas superficiales

**Marisela BERNAL-GONZÁLEZ y Carmen DURÁN-DE-BAZÚA**

*Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental (PIQAyQA). Facultad de Química, UNAM. Paseo de la Investigación Científica S/N. C. U.*
<marisela_bernal@hotmail.com> y <mcduran@servidor.unam.mx>

## Abstract

Flowers cultivation in Mexico has become, more than a tradition, a potentially important business not only in Mexico but abroad. Presently, 9,536 ha are dedicated to its production in Mexico. That makes this country one of the first six within the world production. The State of Mexico (Estado de México) is the main flowers producer and exporter. In the southern part is located the hortifloricultural corridor, with the counties ("municipios") named Villa Guerrero, Tenancingo, Coatepec Harinas, Ixtapan de la Sal, and Zumpahuacán, where the 15 world biggest exportation enterprises are located. These installations utilize considerable amounts of agrochemical products along the year, carbamic and s-triazines being the most conspicuous ones, provoking pollution of surface and subterranean waters. Some analytical methodologies to detect and quantify these polar and non polar compounds in a simple and simultaneous form in surface water have been developed. The methodology employed is based on low cost passive sampling, that is easily handled and renders accurate and reliable results. The objective was the application of a physical modified model for solid phase extraction (MMSPE), using a passive sampler (PS). Field analysis of pesticides in surface waters used a receptor phase ($C_{18}$ membrane) protected from the aquous medium with a limiting barrier (polysulfonate membrane). Preliminary extraction experiments were performed with a series of five MMSPE devices exposed to a known concentration of pollutants in water in 3 L flasks. Each flask was removed every day, during five consecutive days, analyzing a mixture of six s-triazines pesticides (simazine, atrazine, propazine, terbutilazine, prometrin, and terbutrin) dissolved at concentrations of 100 mg $L^{-1}$ (100 μg $mL^{-1}$), and of six carbamic pesticides (carbaryl, carbofuran, 3-hydroxi-carbofuran, propoxur, profan, and chlorprofan), also in a concentration of 100 mg $L^{-1}$. 3 L of solution with the 12 pesticides with a concentration of 1 μg $mL^{-1}$ were considered in these experiments and were determined using a gas chromatograph coupled with a mass detector (CG-MS; Fisons MD800). Recovery yields were, in general, high (50, 86, 80, 90, 81, and 75 % of the initial concentration, respectively), with the exception of 3-hydroxi-carbofuran, that was poorly recovered. Once calibrated, the MMSPE was tested with a real system in the State of Mexico, a river polluted with these compound, during a week. The following pesticides were detected: Chlorprofan, simazine, atrazine, propazine, terbutilazine, and prometrin in concentrations within an interval from 0.0316 to 0.1519 μg $L^{-1}$. These results indicate that the MMSPE utilized as passive sampler is reliable as a field analytical tool, giving the mean concentration of analytes as a function of time. The

equipments were shown to be less sensitive to extreme variations of contaminants concentrations and a continuous sampling can be performed with it.

Key Words: Passive sampler, physical modified model for solid phase extraction (MMSPE), pesticides, carbamic compounds, s-triazines.

**Resumen**

El cultivo de flores en México, más que una tradición, es ya un negocio con un gran potencial de consumo tanto en el mercado interno como en el externo. Así, a la fecha se destinan 9,536 ha a la producción en el total de México, colocándose entre los seis países con mayor producción mundial y siendo el Estado de México el principal productor y exportador de flores. Al sur de este Estado se encuentra el llamado corredor hortiflorícola, conformado por los municipios de Villa Guerrero, Tenancingo, Coatepec Harinas, Ixtapán de la Sal y Zumpahuacán, donde se ubican 15 de las empresas exportadoras más importantes del mundo. Estas industrias utilizan grandes cantidades de agroquímicos durante todo el año del grupo de las s-triazinas, lo cual provoca una gran contaminación tanto de aguas superficiales como subterráneas. Por ello se investigan metodologías analíticas que permitan detectar y cuantificar estos compuestos polares y no polares de manera simple y simultánea en aguas superficiales, que permitan un seguimiento ambiental utilizando sistemas de muestreo pasivo de bajo costo, fáciles de manejar y que proporcionen resultados confiables. Por lo cual, el objetivo del estudio es la aplicación de un modelo físico modificado de extracción en fase sólida (MMEFS), utilizado como muestreador pasivo (MP), que pueda ser aplicado en análisis de campo para la determinación de plaguicidas carbámicos y s-triazinas en aguas superficiales, consistente en una fase receptora (membrana $C_{18}$) protegida del medio acuoso por una barrera limitante (membrana de polisulfonato). Con objeto de definir la capacidad de extracción del dispositivo se realizaron experimentos preliminares. Una serie de cinco dispositivos del MMEFS se expusieron a una solución de concentración conocida de contaminantes en un frasco de 3 L, retirándose luego uno de ellos cada día hasta un tiempo de exposición máximo de cinco días. Los plaguicidas introducidos fueron una mezcla de seis plaguicidas s-triazinas (simazina, atrazina, propazina, terbutilazina, prometrín y terbutrín) y disueltos a concentraciones de 100 mg $L^{-1}$ (100 μg $mL^{-1}$) y de seis plaguicidas carbámicos (carbaril, carbofurán, 3-hidroxi-carbofurán, propoxur, profán y clorprofán) en una concentración de 100 mg $L^{-1}$. Se prepararon 3 L de solución con los 12 plaguicidas estudiados con una concentración final de 1 μg $mL^{-1}$. La concentración de plaguicidas se determinó de manera simultánea con un cromatógrafo de gases con detector de masas (CG-MS; Fisons MD800). Los porcentajes de recuperación de los 12 plaguicidas estudiados fueron, en general, altos (50, 86, 80, 90, 81 y 75 % del inicial, respectivamente), con excepción del 3-hidroxi-carbofurano, que tuvo un % de recobro muy bajo. Una vez calibrado el MMEFS se aplicó a un sistema acuoso real del Estado de México, contaminado con dichos compuestos, durante una semana, se detectaron clorprofán, simazina, atrazina, propazina, terbutilazina y prometrín en concentraciones en un intervalo desde (0.0316 a 0.1519 μg $L^{-1}$). Por lo tanto el MMEFS utilizado como muestreador pasivo es fiable como herramienta analítica de campo, ya que proporciona la concentración media de un analito en función del tiempo, es menos sensible a variaciones extremas de contaminantes y logra un seguimiento continuo.

Palabras claves: Muestreador pasivo, modelo físico modificado de extracción en fase sólida, plaguicidas, s-triazinas.

## Introducción

El uso de plaguicidas provoca la contaminación de aguas superficiales y subterráneas. En consecuencia, diferentes organismos como la Unión Europea (EU), la Agencia Protectora del Ambiente de los EEUUA (EPA-USA, Environmental Protection Agency), establecen un valor máximo para la concentración de plaguicidas en agua de consumo humano de 0.1 μg/L para cada compuesto individual y 0.5 μg/L para el total de (Fielding *et al.,* 1992). Actualmente existen diferentes métodos de análisis que permiten identificar y determinar la concentración de dichos contaminantes orgánicos en muestras acuosas (Barceló, 1993; Senseman *et al*., 1997; Kolpin *et al*., 1998), enfocando la atención a los compuestos más polares debido a su gran producción y aplicaciones, entre los que destacan los carbamatos, las fenilureas, las triazinas y sus derivados. Una de las etapas más importantes de los métodos de análisis es el muestreo que puede ser activo el cual requiere de un gran número de muestras tomadas de un punto específico durante un periodo de tiempo relativamente largo, por lo que puede ser muy costoso. Una técnica alternativa es el uso de medidores en continuo, los cuales son captadores o permeadores pasivos, estos dispositivos generalmente en forma de tubo o disco, recogen un contaminante específico por medio de su adsorción en un sustrato químico seleccionado. Después de su exposición durante un apropiado periodo de muestreo, que varía desde un par de horas hasta días o meses, la muestra regresa al laboratorio, donde se realiza la desorción del contaminante y después se analiza cuantitativamente el contaminante. Una de las contribuciones que apareció a raíz de la investigación en esta línea son la construcción de modelos físicos modificados de extracción en fase sólida (De Jonge, 2005; Xu et al., 2005). Esta técnica presenta una serie de ventajas ya que es simple y presenta un bajo costo. Además, debido a su diseño, es fácilmente transportable por lo que se transforma en una técnica muy adecuada para realizar análisis de campo. Por ello, en la presente investigación se plantea el siguiente objetivo:

El estudio de la aplicación de un modelo físico modificado de extracción en fase sólida (MMEFS), utilizado como muestreador pasivo (MP), que pueda ser aplicado en análisis de campo para la determinación de plaguicidas carbámicos y s-triazinas en aguas superficiales, consistente en una fase receptora (membrana $C_{18}$) protegida del medio acuoso por una barrera limitante (membrana de polisulfonato para plaguicidas polares).

## Materiales y metodología

**Modelo modificado de la extracción en fases sólida (MMEFS).-** Comprende un cuerpo de polipropileno de dos componentes; una tapa y un soporte, los cuales se unen para contener la membrana de fase sólida; la cual está protegida del ambiente acuático por una membrana limitante de polisulfonato. Además, cuenta con una malla protectora de acero inoxidable para evitar daños mecánicos. El modelo se presenta en la Figura 1.

## Materiales

**Discos $C_{18}$ Empore.-** Las membranas $C_{18}$ son 3M Empore $^{TM}$ (con soporte PTFE), de Varian, Scantec Lab. El tamaño de poro es de 60 Å, tienen 47 mm de diámetro y el tamaño de las partículas es de 10-15 μm.

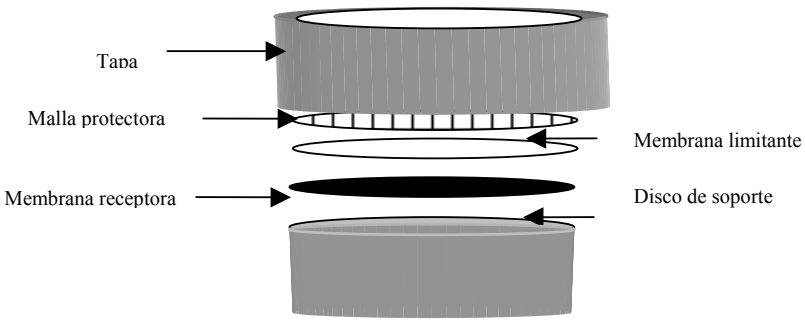
**Barrera semipermeable**. Membranas de polisulfonato (PS), número de referencia TCMF04700 de 47 mm de diámetro y de 0.22 μm de tamaño de poro. Son distribuidas por Millipore.

**Mezcla de plaguicidas (Estándar).**-Mezcla de seis plaguicidas con número de referencia (Mix 18003400) (atrazina, prometrín, propazina, simazina, terbutilazina y terbutrín), en una concentración de 100 mg $L^{-1}$ y mezcla de seis plaguicidas carbámicos con número de referencia (Mix 18005400) (carbarilo, carbofurano, 3-hidroxi-carbofurano, propoxur o baygón, profán y clorprofán) en una concentración de 100 mg $L^{-1}$, distribuidos por Ehrenstorfer Laboratory (Germany), con una pureza de 95.5-99.5%.
**Disolventes**.-Acetona (Merck), etil acetato y metanol (J.T. Baker) e isooctano (Fluka).

## Equipo

La concentración de cada uno de los plaguicidas se determina simultáneamente en un cromatógrafo de gases con detector de masas (CG-MS), marca Fissons MD800.

**Fig. 1 Modelo modificado de extracción en fase sólida**




## Metodología

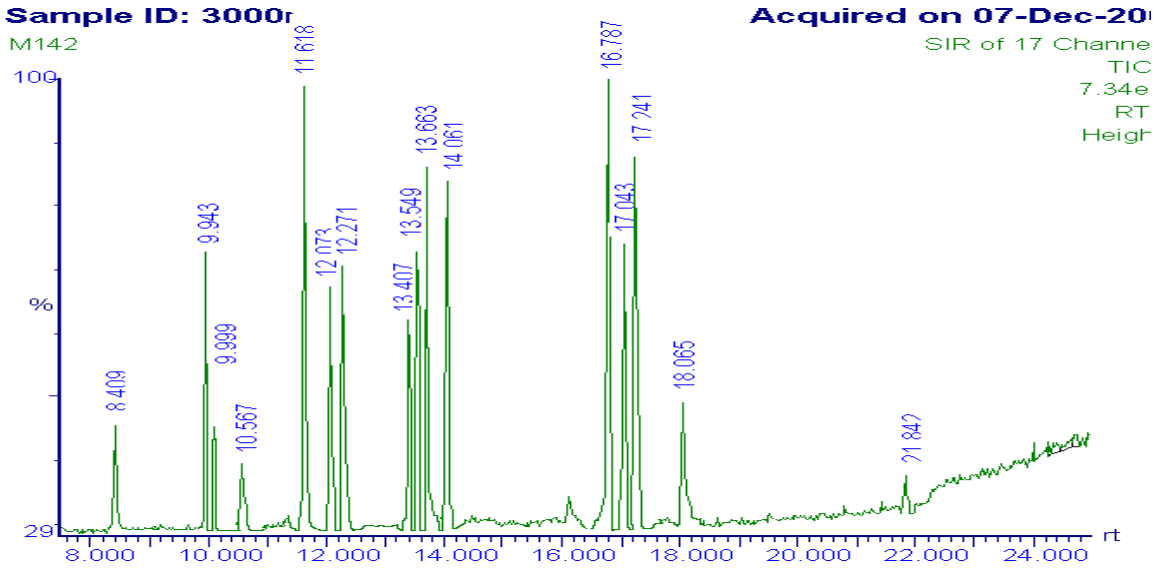
**Experimentos**.-Con objeto de definir la capacidad de extracción del dispositivo se hicieron experimentos preliminares. Un juego de cinco dispositivos del MMEFS se expusieron a una solución de concentración conocida de contaminantes en un reservorio de 3L, retirando uno de ellos cada día hasta completar un tiempo de exposición de 5 días. Para estos experimentos, las soluciones de plaguicidas se preparan como sigue: Los plaguicidas en estudio se prepararon en concentraciones de 100 μg $mL^{-1}$ (100 mg $L^{-1}$) un volumen de 3L de solución para tener una concentración final de 1 μg $mL^{-1}$. Una vez determinado el marco de referencia se procedió a realizar experimentos definitorios que permitieron corroborar esa capacidad, considerando el efecto de la "membrana limitante" del material propuesto en la literatura, membrana de polisulfonato. La Tabla 1 resume, tanto los experimentos preliminares como los definitorios. Estos experimentos se corrieron por duplicado para verificar la reproducibilidad de los experimentos.
**Extracción.-** Una vez terminado el tiempo de exposición se retira la fase receptora $C_{18}$ del dispositivo y se realiza una extracción mediante baño ultrasónico por 5 minutos usando 5 mL de acetona seguida de otra extracción de 5 minutos utilizando 50:50 (v/v) de etilacetato:isooctano; ambos extractos se mezclan alcanzando un volumen aproximado de 10 mL; el cual se reduce hasta 1 mL mediante una corriente de nitrógeno y se transfiere a un vial para su análisis y cuantificación.

Tabla 1. Experimentos con el dispositivo de muestreo pasivo

| Experimento | Dispositivo | Matriz | Tiempo | Número de muestras |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $C_{18}$ | Solución 1 µg $mL^{-1}$ | 5 días | 5 |
| 2 | $C_{18}$ + PS | Solución 1 µg $mL^{-1}$ | 5 días | 5 |

**Cuantificación**.- La concentración de cada uno de los plaguicidas se determina simultáneamente(Fig.2), en un cromatógrafo de gases con detector de masas (CG-MS), marca Fissons MD800, usando el modo de ión selectivo. La columna empleada para el análisis es DB-5 (5% fenil-metilsiloxano) de 30 m x 0.25 mm i.d. con un espesor de 0.25 µm. El gas acarreador empleado es helio (He 1.5 mL $min^{-1}$); la temperatura del inyector es de 250°C y se utiliza un rampa de temperaturas para llevar a cabo la separación de todos los compuestos: La temperatura inicial en el horno es de 80°C (2 min), aumenta a 300°C a una velocidad de 10°C $min^{-1}$; donde permanece por 2 min. El tiempo total de la corrida es de 26 min.

**Fig. 2. Mezcla de 12 plaguicidas**




**Determinación del coeficiente de acumulación**.- Se determina la concentración del analito en la fase receptora $M_D$ en (ng). Ésta depende de la concentración $C_o$ en µg $mL^{-1}$, a la cual el sistema ha estado expuesto durante un tiempo t en (h), así como a la velocidad de muestreo R mL $h^{-1}$ del sistema, como se representa en la ecuación 1:

$$\mathbf{M_D = C_o R\, t} \qquad (1)$$

La ecuación (1) se reformuló en términos del factor de acumulación **(AF),** en donde:

$$\mathbf{AF = R}$$

$$\mathbf{AF = M_D / (t\, C_o)} \qquad (2)$$

Por medio de la ecuación (2) se calculan los factores de acumulación para los plaguicidas en estudio para la columna absorbedora ($C_{18}$), en los dos arreglos del dispositivo presentados en la Tabla 1.

**Determinación de los coeficientes de difusión**.- Para calcular los coeficientes de difusión, **D**, de los analitos a través de las membranas limitantes de polisulfonatos es necesario tomar en cuenta que el transporte de masa **m** del analito por difusión, en un tiempo, **t** (s), puede representarse por la siguiente relación:

$$\mathbf{m = U \times t = (DA/L)\, Co\, t} \qquad (3)$$

donde **U** es la velocidad de transporte de difusión (mol $s^{-1}$), **D** es el coeficiente de difusión molecular del analito ($cm^2$ $s^{-1}$), **A** es la sección transversal de la barrera de difusión ($cm^2$), **L** es la longitud que recorre el analito (cm) y $\mathbf{C_o}$ es la concentración inicial del analito en el medio examinado (mol $cm^{-3}$). El término **DA/L** se expresa en ($cm^3$ $min^{-1}$) (igual que la velocidad de flujo de la muestra en el dispositivo dinámico). Consecuentemente, la velocidad de muestreo para un analito dado **(R)**, con un dispositivo de una geometría definida y a una temperatura constante, es: **R = DA/L**, de donde se puede obtener el valor del coeficiente **D**.

## Resultados y discusión

### Experimento 1.

Para este primer experimento no se utilizó ningún tipo de barrera limitante. Después de la exposición, el dispositivo fue removido y el disco de $C_{18}$ fue separado del dispositivo para llevar acabo las extracciones y análisis de muestra según la metodología. Los resultados promedio durante los cinco días se presentan en la Tabla 2. Como puede predecirse la cinética de degradación de cada uno de los plaguicidas (K), así como su tiempo de vida media ($t_{1/2}$); ambos se calcularon y se presentan también en la Tabla 2. Con estos dos parámetros se puede explicar fácilmente el comportamiento de los plaguicidas en el MMEFS, cuando únicamente se utiliza la fase receptora $C_{18}$ durante el tiempo de muestreo. Los porcentajes de recobro de los 11 plaguicidas presentados en la Tabla 2 (carbofurán, profán, carbarilo, proporxur o baygón, clorprofán, simazina, antrazina, propazina, terbutilazina, prometrín y terbutrín, ya que el 3-hidroxi-carbofurano se eliminó por presentar recobros muy bajos), presentaron valores de recobro después de una semana entre 40-90%. Esto indica que algunos de ellos son afectados por diferentes factores tales como: Eficiencia de recobro de cada plaguicida, tiempo de exposición del MMEFS, temperatura, velocidad de agitación, pH de la muestra

### Experimento 2.

Un juego de cinco dispositivos del MMEFS completo, es decir utilizando una membrana receptora $C_{18}$, con una barrera limitante de polisulfonato ($C_{18}$ + PS) se expuso a la solución de concentración conocida de contaminantes en un reservorio de 3L, retirando uno de ellos cada semana hasta completar un tiempo de exposición de 5 días. Los resultados para los cinco días, se presentan en la Tabla 3. Con los resultados anteriores se calcularon los factores de acumulación AF (mL $s^{-1}$) y los coeficientes de difusión de difusión D ($cm^2$/s) para la membrana limitante de polisulfonato (Tabla 3). Cuando el MMEFS fue utilizado en un agua real proveniente de un municipio del Estado de México, durante una semana, se detectaron plaguicidas tales como clorprofán, simazina, atrazina, propazina, terbutilazina y prometrín en concentraciones en un intervalo desde (0.0316 a 0.1519 $\mu g\ L^{-1}$) (Tabla 3, última columna).

**Tabla 2. Porcentaje de recobro, %R, de la extracción de la fase $C_{18}$ (5 días)**

| | Compuesto | $t_R$ | log $K_{ow}$ | Semana 1, %R | K, $d^{-1}$ | $t_{1/2}$, d |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Carbofurano | 8.382 | 1.44 | 82.6 | 0.0198 | 35 |
| 2 | Profán | 9.965 | 2.60 | 56.4 | 0.00115 | 600 |
| 3 | Carbarilo | 10.593 | 2.41 | 69.9 | 0.0154 | 45 |
| 4 | Propoxur o Baygón | 11.658 | 2.15 | 46.7 | 0.0533 | 13 |
| 5 | Clorprofán | 12.114 | 2.20 | 69.1 | 0.00572 | 121 |
| 6 | Simazina | 13.451 | 2.10 | 50.0 | 0.0156 | 44 |
| 7 | Atrazina | 13.599 | 2.20 | 86.0 | 0.0065 | 105 |
| 8 | Propazina | 13.718 | 3.02 | 80.0 | 0.01552 | 60 |
| 9 | Terbutilazina | 14.027 | 3.21 | 90.0 | 0.0099 | 70 |
| 10 | Prometrín | 16.833 | 2.78 | 81.0 | 0.0247 | 28 |
| 11 | Terbutrín | 17.252 | 3.65 | 75.0 | 0.00924 | 75 |

**Tabla 3. Porcentaje de recobro, %R, para el modelo modificado de la extracción en fases sólida (MMEFS) y factores de acumulación, AF y coeficientes de difusión, D calculados, así como las concentraciones obtenidas de cada plaguicida en estudio, C, para un agua real**

| Número | Compuesto | %R (M = 1) $C_{18}$+ GTTP | AF(mL $s^{-1}$)x$10^{-6}$ | D ($cm^2$ $s^{-1}$)x$10^{-8}$ | C (μg $L^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Carbofurán | 54.5 | 1.38 | .963 | N.d. |
| 2 | Profán | 55.1 | 1.6 | 1.12 | N.d. |
| 3 | Carbarilo | 50.6 | 1.48 | 1.02 | N.d. |
| 4 | Propoxur o Baygón | 15.2 | 1.14 | 7.86 | N.d. |
| 5 | Clorprofán | 61 | 1.58 | 1.09 | 0.0516 |
| 6 | Simazina | 31.0 | 1.48 | 1.02 | 0.0316 |
| 7 | Antrazina | 79 | 1.58 | 1.09 | 0.0755 |
| 8 | Propazina | 59.5 | 1.53 | 1.06 | 0.116 |
| 9 | Terbutilazina | 71 | 1.48 | 1.02 | 0.1519 |
| 10 | Prometrín | 47 | 1.53 | 1.06 | 0.1035 |
| 11 | Terbutrín | 56 | 1.6 | 1.05 | N.d. |

N.d. = No detectados en agua real

## Conclusiones

- El MMEFS han sido diseñados para incorporar diferente material como fase sólida y membrana limitante y variando estos dos parámetros puede optimizar el sistema para favorecer la acumulación en un amplio número de analitos.
- Para el dispositivo con la barrera límitante de polisulfonato, los 11 plaguicidas fueron acumulados en la fase receptora y los valores de recobro fueron entre el 15 y 79 %, aplicando el MMEFS a un sistema real se determinaron concentraciones desde 0.0316 a 0.1519 μg $L^{-1}$, por lo cual se puede comparar con cualquier otro método de muestreo puntual, sin tener un gasto excesivo en el muestreo.

- Todo lo anterior confirma que MMEFS es fiable para ser utilizado en campo proporcionando la concentración media de un analito en función del tiempo, es menos sensible a variaciones extremas de contaminantes y logra un seguimiento del contaminante sin la desventaja de usar organismos o dispositivos de un caro equipamiento.

**Reconocimientos**
La primera autora agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (México) la beca doctoral concedida para la realización de esta investigación.

**Bibliografía**

**B**ANCOMEXT. 2002. Estadísticas del Banco Nacional de Comercio Exterior de México. México. D.F. México.

**B**arceló, D. 1993. Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water. J. Chromat. A. 643:117-143.

**D**e Jones, H. 2005. New Device and Method for flux-proportional sampling of mobile solutes in soil and groundwater. Environ. Sci. Technol. 39: 274-282.

**F**ielding, M., Barceló, D., Helweg, S., Galassi, L., Torstensson, P., Van Zoonen, R., Wolter, P., Angeletti, G. 1992. Pesticides in ground and drinking water. Water Pollution Research Report 27. Commission of the European Communities, Brussels, pp. 1-136.

**K**olpin, D. W., Barbash, J. E., Gilliom, R. J. 1998. Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: Initial results from the National Water-Quality Assessment Program. Environ. Sci. Technol. 32:558-566.

**S**enseman, S. A., Lavy, T. L., Daniel, T. C. 1997. Monitoring groundwater for pesticides at selected mixing/loading sites in Arkansas. Environ. Sci. Technol. 31:283-288.

**X**u, Y., Zijian, W., Runhui, K., Shahamat, K. 2005. Accumulation of Organochlorine Pesticides from Water Using Triolein EmbeddedCellulose Acetate membranes. Environ. Sci. Technol. 32(24): 3887-3892.

*AQ-04*

# Organic matter removal in a prototype horizontal flow artificial wetland

# Remoción de materia orgánica en un humedal artificial de flujo horizontal a escala prototipo

**S. L. GARCÍA-ARREOLA**
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México

**Resumen**
Los humedales artificiales representan una alternativa viable como sistemas en la depuración de aguas residuales del tipo domésticas y, con el debido tiempo de adaptación, también para aguas residuales industriales. En México las investigaciones sobre este tipo de sistemas para el tratamiento de aguas residuales son escasas y es por eso que es de vital importancia continuar trabajando para de esta manera contribuir al mejoramiento de este tipo de tecnologías que además de mejorar la calidad del agua cuenta con muchas ventajas adicionales tanto económicas, como de mantenimiento y operación. La presente investigación se enfoca a la evaluación de la remoción de la materia orgánica presente en un río de la Ciudad de México contaminado con aguas residuales domésticas y de giros comerciales utilizando un sistema de humedales artificiales ubicado al sur del Distrito Federal. El sistema en estudio es un humedal artificial de flujo horizontal que cuenta con 75 $m^2$ de área superficial, ubicado dentro del Vivero Forestal de Coyoacán y alimentado con aguas residuales de tipo mixto del Río Magdalena. La evaluación de dicho sistema se llevó a cabo durante dos meses en los cuales estuvo trabajando en forma continua. Durante este periodo de tiempo se utilizó un tiempo de residencia hidráulico de 2.4 días el cual se logró alimentando al sistema un flujo de 10.39 $m^3$/día. Se compararon los resultados obtenidos en estos dos meses de operación con los obtenidos en etapas anteriores de operación en los que los tiempos de residencia fueron 2.7 y 5.3 días. Esto permitirá evaluar cuáles pueden ser las condiciones óptimas de operación en futuras experimentaciones. De forma adicional, se evaluó la productividad de biomasa obtenida del crecimiento de las plantas en esta etapa para que en otras investigaciones se vea su posible uso como material abultante de sistemas de composta con los lodos primarios. Los resultados obtenidos indican que la eficiencia de depuración fue menor que con los dos tiempos de residencia estudiados anteriormente, probablemente debido a las intensas lluvias que impiden controlar el flujo de agua al humedal artificial, lo que implica que el óptimo se alcanzará con otras condiciones diferentes a las actuales.

Palabras clave: Humedales artificiales, tiempo de residencia hidráulica

## Introducción

En los últimos años, el problema de la contaminación de los cuerpos de agua ha creado una situación ambiental preocupante debido al manejo inadecuado de las descargas industriales y urbanas a los cuerpos de agua. En la Ciudad de México, la problemática del agua se deriva del excesivo crecimiento poblacional, la mala planeación de las zonas habitacionales, la sobreexplotación de las aguas subterráneas así como la contaminación de las aguas superficiales y su desperdicio. Además de estos problemas, la gran cantidad de aguas residuales domésticas,

industriales y agrícolas sin tratamiento previo que se descargan a los cauces de los ríos utilizados a su vez como drenaje ha creado una situación alarmante, ya que cada día que pasa se van contaminando las pocas fuentes de abasto con las que cuenta la ciudad. Debido a esta situación se han buscado alternativas viables para el saneamiento de dichas aguas. De acuerdo con la SEMARNAT (2006), de la cantidad generada de aguas residuales municipales menos del 20% recibe algún tipo de tratamiento. Además de los sistemas de tratamiento convencionales, en los últimos años, los sistemas "naturales" o basados en el uso de tecnologías ecológicas o tecnologías "verdes" de tratamiento han tenido una fuerte aceptación ya que estos aprovechan los procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren en la naturaleza para mejorar la calidad del agua.

Un ejemplo de este tipo de tecnologías son los humedales artificiales (HA) o humedales construidos. Los HA son sistemas de tratamiento de aguas residuales donde a través de procesos físicos (filtración y sedimentación), químicos (precipitación y óxido-reducción) y biológicos (bioasimilación), se eliminan contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en las aguas residuales. Por otro lado, este tipo de tecnología es una opción sencilla atendiendo a su construcción, operación y mantenimiento, además de eficiente en el nivel de remoción de contaminantes. En México este tipo de sistemas han tenido poco desarrollo y la mayoría de los sistemas instalados aun son escala laboratorio o planta piloto. A nivel mundial se han empleado por más de dos décadas en instalaciones reales, tanto para tratamiento de aguas residuales o para su pulimento (Durán-de-Bazúa y col., 2006).

Los humedales artificiales tienen tres funciones básicas que los hacen tener un atractivo potencial para el tratamiento de aguas residuales:

- Eliminan físicamente los contaminantes en la superficie del material de empaque del HA y la materia orgánica mediante procesos de filtración y sedimentación.
- Utilizan y transforman los elementos por medio de los microorganismos (principalmente bacterias y hongos).
- Logran niveles de tratamiento eficientes con un bajo consumo de energía y poco mantenimiento.

Atendiendo al régimen hidráulico, existen dos tipos de sistemas de humedales artificiales desarrollados para el tratamiento de agua residual: sistemas a flujo libre (HAFL) y sistemas de flujo subsuperficial (HAFSS).

Con base en estos conceptos y la problemática planteada, el objetivo de esta investigación es:

- Estudiar la remoción de la materia orgánica en un humedal artificial de flujo subsuperficial de tipo horizontal a escala prototipo, empacado con tezontle, plantado con carrizos y papiros para observar el estado actual que guarda el sistema experimental en estudio.
- Estudiar la remoción de la materia orgánica en el humedal artificial durante dos meses de experimentación, medida como demanda química de oxígeno.
- Evaluar la remoción de los contaminantes con el crecimiento de las plantas.

- Verificar el estado actual del sistema experimental en términos de la eficiencia de remoción de la materia orgánica, con respecto a los resultados obtenidos al momento de la instalación del sistema hace más de diez años.
- Utilizar un tiempo de residencia hidráulico en el sistema experimental diferente a los usados en investigaciones anteriores para evaluar su funcionamiento.

**Métodos**

El humedal artificial en estudio se encuentra en el sur de la Ciudad de México, en las instalaciones del parque conocido como Vivero Forestal de Coyoacán (Viveros de Coyoacán), sobre la avenida de la Universidad en la colonia Barrio de Santa Catarina. Este sistema es de flujo horizontal subsuperficial. El sistema tiene las siguientes dimensiones: Largo, 15 metros, ancho, 5 metros y 0.7 metros de profundidad en promedio (con una inclinación de 6°). El lecho o medio de soporte está conformado por escoria volcánica (tezontle), distribuida uniformemente con un diámetro de partícula de 12.7 mm. El lecho está dentro de una alberca recubierta por muros de concreto, los cuales están cubiertos con una geomembrana de polipropileno. La porosidad promedio del medio de soporte es del 48%. Las plantas predominantes en el HA son los carrizos (*Phragmites australis)* aunque también se encuentran algunos papiros *(Cyperus papyrus)* (Rodríguez y Varela, 2003). Este humedal recibe el agua del río Magdalena contaminada con aguas residuales mixtas. Se determinaron diversos parámetros para caracterizar el agua tratada a través de este humedal, conociendo al mismo tiempo la eficiencia de dicho sistema; para este fin, se efectuaron tomas de muestras representativas tanto en el influente como en el efluente del mismo. El período de evaluación de los parámetros de control abarca del 20 de abril al 22 de junio de 2006. Los parámetros fisicoquímicos a lo largo de estos dos meses fueron: valores de pH y demanda química de oxígeno. Por otro lado, también se realizó un ensayo bioquímico midiendo la demanda bioquímica de oxígeno y como parámetro físico solamente la temperatura. La determinación de pH se llevó a cabo utilizando el equipo Corning Modelo Check-Mate II de campo de lujo modelo 475631, de acuerdo con las instrucciones del fabricante y a la Norma Mexicana NMX-AA-008-SCFI-2000 (DOF, 2000a). Para la determinación de la temperatura se utilizó el equipo de campo mencionado anteriormente, de acuerdo con las instrucciones del fabricante y a la Norma Mexicana NMX-AA-007-SCFI-2000 (DOF, 2000b). En cuanto a la demanda química de oxígeno La metodología empleada es una modificación del método oficial de la APHA-AWWA-WPCF (1989), propuesta por Oaxaca-Grande (1997). La metodología utilizada para la prueba de demanda bioquímica de oxígeno ($DBO_5$) fue el método de dilución de la Norma Mexicana NMX-AA-028-SCFI-2001 (DOF, 2001a) y el método yodométrico para la determinación de oxígeno disuelto que marca la Norma Mexicana NMX-AA-012-SCFI-2001 (DOF, 2001b).

**Resultados y discusión**

A continuación se muestran los resultados obtenidos de esta investigación en la Tabla 1. Como se puede observar en la Figura 1 el comportamiento del pH en el sistema presenta pequeñas variaciones tanto en el influente como en el efluente. Esta disminución en el pH demuestra que dentro del HA se está llevando a cabo la generación de ácidos producto de la degradación de la materia orgánica (ácidos orgánicos). Durante el período de evaluación se presentaron cambios en la composición del agua residual, ya que se comenzó a hacer presente en forma más clara el factor de dilución de los contaminantes en el agua debido a que la época de lluvias se inició de

forma muy intensa (a partir de la segunda semana de mayo). El valor promedio del pH en el influente y el efluente durante todo el periodo de evaluación fue 7.14 y 6.56, respectivamente.

La Figura 2 muestra el comportamiento de la temperatura en el sistema. De acuerdo a esta, podemos observar que el valor máximo de la temperatura en el influente fue 23.8ºC, mientras que la temperatura mínima en el mismo fue de 18.7ºC. Por otro lado, en el efluente las temperaturas máxima y mínima fueron de 22.8 y 19.1ºC, respectivamente. Se puede observar que no existen diferencias marcadas entre la temperatura del influente y la temperatura del efluente, es decir, este parámetro no tuvo un efecto importante en el sistema. En cuanto a la DQO, ésta mostró una alta tendencia al cambio ya que la composición del agua residual proveniente del río Magdalena ha estado siendo muy variable, a diferencia de las etapas anteriores de investigación (Kneidinger, 1996; Schaller, 1998). Como se puede observar en la Figura 3, al igual que el pH éste parámetro tiene una tendencia a estabilizarse. Los valores obtenidos del 1º al 7 de junio se pueden explicar debido a que hubo inundaciones causadas por las lluvias torrenciales, que provocaron que se desviara el cauce del río al drenaje profundo de la Ciudad, por lo que el caudal se reguló con agua de otros sistemas de tratamiento, provocando disminución en la carga orgánica, a la cual el sistema tardó en adaptarse. De igual manera para la $DBO_5$, se logra observar la misma tendencia, corroborando de esta manera los resultados obtenidos para la DQO.

**Tabla 1.** Resultados de la $DBO_5$ en el HAFH

| *Fecha* | *Entrada (mg $O_2$/L)* | *Salida (mg $O_2$/L)* |
|---|---|---|
| 25-Mayo-2006 | 137 | 102 |
| 1-Junio-2006 | 23 | 61 |
| 8-Junio-2006 | 35 | 47 |
| 15-Junio-2006 | 23 | 17 |
| 22-Junio-2006 | 26 | 12 |
| Promedio | 48.8 | 47.8 |

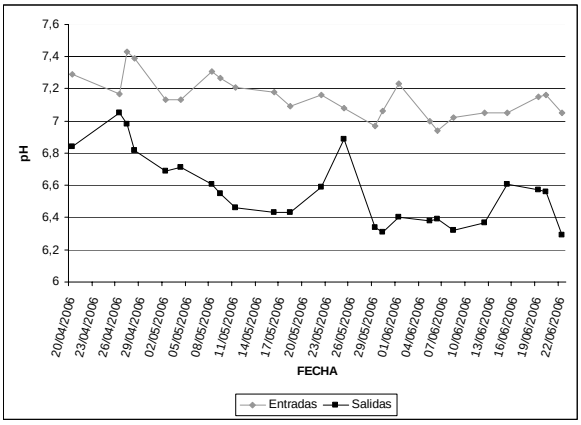



Figura 1.Comportamiento del pH en el HAFH

Durante los dos meses de experimentación las plantas registraron un incremento de un metro en promedio en todo el humedal. Es importante mencionar, que el efecto del crecimiento de las mismas no fue un factor significativo en la remoción de materia orgánica ya que las variaciones en la carga orgánica del influente en períodos de tiempo muy cortos no permitían la rápida

adaptación de las macrofitas a estos cambios. Además debido a que el sistema ya contaba con un sistema radicular desarrollado no se logró observar algún efecto en dicha remoción debido a este factor.

Se encuentra en proceso una investigación sobre la estabilización de los residuos del sedimentador primario del humedal (los cuales se conocen como lodos primarios), ya que contienen coliformes fecales y huevos de helmintos en cantidades muy elevadas. Dado que estos lodos son un riesgo potencial por su composición química y microbiológica, para su estabilización con objeto de que no dañen el entorno y poder darles una disposición final adecuada, se están realizando pruebas de biodegradación en reactores de "composta" empleando, además, los residuos foliares y de las cañas de las hidrofitas que crecen dentro del humedal artificial (Gaitán-Zamora, 2006). En los resultados encontrados hasta el momento, se han logrado reducir los coliformes fecales en un 99% y los huevos de helmintos en un 50%, empleando proporciones lodos primarios: residuos foliares y de las cañas de 1:1 y 1: 2 (Tabla 2). Por otro lado, el tiempo de residencia en el sedimentador primario y el humedal hace que los huevos de helmintos se inactiven.

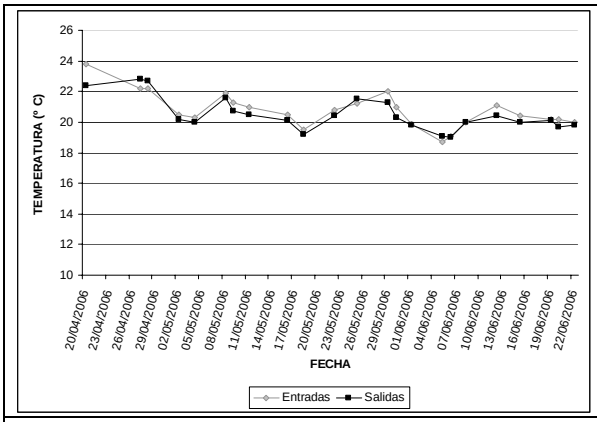



Figura 2. Comportamiento de la temperatura en el HAFH

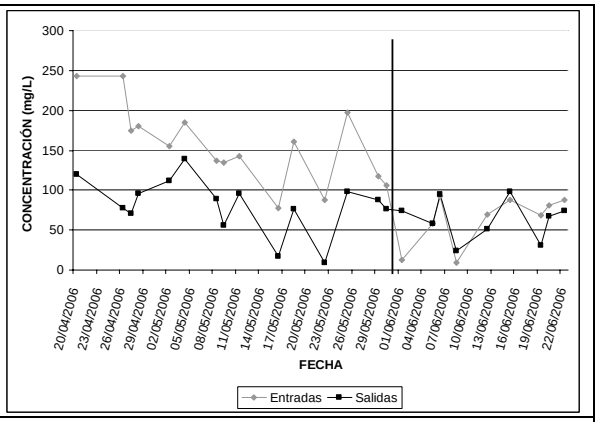



Figura 3. Comportamiento de la demanda química de oxígeno en el HAFH

**Tabla 2**. Resultados de las pruebas microbiológicas al final de la biodegradación de lodos primarios y hojarasca del humedal del Vivero Forestal de Coyoacán (Gaitán-Zamora, 2006)

| REACTOR | Coliformes fecales, NMP/100 $cm^3$ | Huevos de helminto HH/2 g sólidos totales | Porcentaje de reducción de CF | Porcentaje de reducción de HH |
|---|---|---|---|---|
| **Lodos:Material foliar (1:2)** | $3 \times 10^4$ | **267** | **99.25** | **53** |
| **Lodos:Material foliar (1:1)** | $3 \times 10^4$ | **310** | **99.25** | **46** |

**Conclusiones**

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta investigación se puede concluir que:

El humedal artificial en estudio logra remover la materia orgánica además de otros contaminantes que se encuentran en el agua residual en cantidades considerables (huevos de helminto y coliformes fecales).

La eficiencia de remoción de materia orgánica en el humedal sería mayor si no se hubiera tenido la enorme dilución ocasionada por las lluvias torrenciales de este año, de acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación y los obtenidos por Rodríguez y Varela (2003).
De acuerdo a la NOM-001-ECOL-1996 (Semarnat, 1996), el sistema cumple con los valores de DBO máximos permisibles que se marcan para el uso del agua tratada con fines de riego agrícola por lo que no está habiendo daños ecológicos en el Vivero Forestal de Coyoacán por utilizar estos efluentes tratados

Aunque no se logró en este lapso de dos meses de operación estable alcanzar una eficiencia de remoción equivalente a la alcanzada en la investigación anterior (65% con un TRH de 2.7 y 5.3 d), se puede decir que el sistema está recuperado totalmente

Finalmente, el efecto de las lluvias es, en general, un parámetro a considerar en el diseño de los humedales artificiales, ya que debe tomarse en cuenta para que la eficiencia de degradación se mantenga.

**Reconocimientos**

La autora agradece a la Dra. Suemi Rodríguez y a su eficiente equipo de colaboradores en la FES-C de la UNAM, quienes hicieron posible la titulación de la autora, en tiempo y forma, como era requerido por las autoridades del Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM.

**Referencias**

Anónimo. 2006. Consulta a redes internacionales. Dirección electrónica: http://contaminacion-purificacion-agua.blogspot.com/

APHA-AWWA-WPCF. 1989. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. Díaz de Santos, editores. México D.F.

DOF. 2000a. Norma Mexicana NMX-AA-008-SCFI-2000. Análisis de agua - determinación del pH - Método de prueba (cancela a la NMX-AA-008-1980). Poder Ejecutivo Federal. Diario Oficial de la Federación. México, D.F. México.

DOF. 2000b. Norma Mexicana NMX-AA-007-SCFI-2000. Análisis de agua - Determinación de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba (cancela a la NMX-AA-007-1980). Poder Ejecutivo Federal. Diario Oficial de la Federación. México, D.F. México.

DOF. 2001a. Norma Mexicana NMX-AA-012-SCFI-2000. Análisis de agua-determinación de oxígeno disuelto en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-Método de prueba (cancela a la NMX-AA-012-1980). Poder Ejecutivo Federal. Diario Oficial de la Federación. México, D.F. México.

DOF. 2001b. Norma Mexicana NMX-AA-028-SCFI-2000. Análisis de agua-determinación de la demanda bioquímica de oxígeno en aguas naturales, residuales ($DBO_5$) y residuales tratadas-

método de prueba (cancela a la NMX-AA-028-1981). Poder Ejecutivo Federal. Diario Oficial de la Federación. México, D.F. México.

Durán-de-Bazúa, C., Haberl, R., Kreiner, I., Krishnan-Ranjani, Luna-Pabello, V. M., Ramírez-Burgos, L.I. (Profesores); Fenoglio-Limón, F. E., García-Vázquez, L., Guzmán-Aguirre, S., Juárez, C.H., Kneidinger, Ch., Millán-Hernández, S.E., Miranda-Ríos, M., Ramírez-Carrillo, H.F., Rodríguez-Cruz, A., Rodríguez-Monroy, J., Salinas-Castillo, N.V., Sánchez-García, H., Schaller, P., Soto-Esquivel, M.G., Varela-Montellano, E. (Estudiantes). 2006. Humedales artificiales en México: Desarrollo, situación actual y aplicaciones potenciales. ***Vol. 6, Serie: QUÍMICA AMBIENTAL DEL AGUA***. Pub. Prog. Ing. Quim. Amb. y Quim. Amb. ISBN 968-36-9443-8. Facultad de Química, UNAM. México D.F. México. 185 pags. 200 ejemplares, 1a. Ed. (1999), 194 pags. 200 ejemplares, 2a. Ed. (2001), 205 pags. 100 ejemplares, 3a. Ed. En prensa.

Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.C., Luna-Pabello, V.M. 1998. Humedales artificiales de flujo horizontal o vertical, procedimiento para tratar aguas residuales. Solicitud de Registro: Diciembre 15, 1998. Cesión irrestricta de derechos a la UNAM. Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial. Dirección Divisional de Patentes. México. Patente Núm. 210924. Otorgada el 21 de octubre de 2002.

Gaitán-Zamora, N.A. 2006. Evaluación ecotoxicológica de '*composta'* producida con residuos vegetales de humedales artificiales y lodos primarios a escala laboratorio. Tesis de maestría en ingeniería ambiental. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, UNAM. México, D.F. México.

Guido-Zárate, A. 2006a. Estudio de los potenciales de óxido-reducción en reactors biológicos que simulan un humedal artificial. Tesis de maestría en ingeniería ambiental. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, UNAM. México, D.F. México.

Guido-Zárate, A. 2006b. Scientific basis for wastewater treatment using constructed wetlands. Comunicación personal. México, D.F. México.

Kneidinger, Ch. 1996. Proyecto sobre establecimiento de las metodologías para la medición de la eficiencia de depuración de humedales construidos o artificiales (Uso de carrizos y otras macrofitas en la depuración terciaria de aguas residuales agroindustriales). Universidad BOKU de Viena. Diplom Arbeit. Octubre 1995-marzo 1996. Viena, Austria.

Oaxaca-Grande, A.M. 1997. Estudio comparativo para la determinación de la demanda química de oxígeno entre el método estándar de reflujo abierto y el método colorimétrico (rápido) de reflujo cerrado. Tesis profesional. Ingeniería Química. Instituto Tecnológico de Orizaba, S.E.P., S.E.I.T., D.G.I.T., Orizaba, Veracruz, México.

Rodríguez, A., Varela, E. 2003. Comportamiento dinámico de dos sistemas de tratamiento de aguas residuales de tipo humedal artificial de flujo horizontal y vertical. Tesis profesional. Ingeniería Química. FES Zaragoza, UNAM. México D.F. México.

Schaller, P. 1998. Proyecto sobre establecimiento de las metodologías para la medición de la eficiencia de depuración de humedales humedales construidos o artificiales (Uso de carrizos y otras macrofitas en la depuración terciaria de aguas residuales agroindustriales). Universidad BOKU de Viena. Diplom Arbeit. Octubre 1997-marzo 1998. Viena, Austria.

SEMARNAT. 1996. Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales y bienes nacionales. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México D.F.

SEMARNAT. 2006. Consulta a redes internacionales. Dirección electrónica: http://www.semarnat.gob.mx

*AQ-05*

# Nitrogen species removal in vertical artificial wetlands at laboratory scale

# Remoción de especies de nitrógeno en humedales artificiales de flujo vertical a escala de laboratorio

**Thalía HUANOSTA-GUTIÉRREZ**
**María-del-Carmen DURÁN-DOMÍNGUEZ-de-BAZÚA**
**Alejandro GUIDO-ZÁRATE**

Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM, Paseo de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México D.F. Correo-e (E-mail): thaliahuanosta@yahoo.com.mx

**RESUMEN**

Se construyeron y pusieron en marcha a régimen permanente 4 reactores de PVC a escala de laboratorio (cilíndricos; diámetro de 0.3 m; profundidad de 0.35 m; volumen de operación de 12.4 L) para el tratamiento de aguas residuales sintéticas a escala de laboratorio que siguen los principios de los sistemas naturales. Dichos reactores simulan la parte conocida como rizosfera (zona circundante a las raíces de las plantas) de un humedal artificial. Los reactores se empacaron con escoria volcánica de granulometría conocida (tezontle). En dos de ellos se colocaron plantas vasculares de carrizo (*Phragmites sp*). Los otros dos reactores sirvieron como humedales testigo o control y no se colocó planta alguna. Los reactores se alimentaron con agua residual sintética (ARS), preparada en el laboratorio con reactivos grado analítico, utilizando como fuente de nitrógeno, $(NH_4)_2SO_4$ en concentración conocida (6.36 ppm $N\text{-}NH_4^+$). El tiempo de residencia hidráulica estuvo entre 20 y 40 horas. Se realizaron dos etapas de experimentación de manera continua (4 semanas cada una) donde la variable fue la cantidad de contaminantes adicionada en el agua residual en forma de sacarosa de 450 mg $L^{-1}$ a 225 mg $L^{-1}$. Se llevó a cabo el estudio de la remoción de especies de nitrógeno ($N\text{-}NH_4^+$,$N\text{-}NO_3^-$,$N\text{-}N_{org}$,,$N\text{-}N_{total}$) en el agua residual sintética (ARS) considerando los datos a la entrada y a las salidas a 2 cm, 10 cm, 30 cm de profundidad a lo largo de las dos etapas experimentales. También se dio seguimiento al sistema en términos del contenido de materia orgánica disuelta, medida como DQO, del potencial de óxido reducción pOR, así como otros parámetros (temperatura, pH, crecimiento de la planta). El efecto del cambio en la carga orgánica, de manera general fue que los mecanismos de remoción de $N\text{-}NO_3^-$,$N\text{-}N_{org}$,,$N\text{-}N_{total}$, se vieron favorecidos al disminuir la carga orgánica en la segunda etapa con 225 mg $L^{-1}$ de sacarosa. Se identificó la inmovilización del nitrógeno como un fenómeno adverso a la remoción de nitrógeno total. Los mecanismos de remoción para ion amonio se ven ligeramente favorecidos por cargas grandes de material orgánico (450 mg DQO $L^{-1}$). Puede decirse, con base en los resultados de esta investigación, que los HAFV son sistemas que remueven con éxito nitrógeno amoniacal (< 50%) y nitratos (< 90%), en los primeros 30 cm de profundidad.

Palabras clave: Humedales artificiales, flujo vertical, nitrógeno, ion amonio, nitrato, *Phragmites sp.*

## INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales generadas por los conglomerados humanos contaminan las aguas de suministro, el suelo y subsuelo generando problemas ambientales y de salud pública.Los humedales artificiales, llevan a cabo procesos físicos y bioquímicos para la remoción de contaminantes disueltos en las aguas residuales. Estos sistemas seminaturales son viables para el tratamiento de aguas residuales urbanas. La remoción de nutrientes de aguas contaminadas se lleva a cabo principalmente en la zona de la raíz mediante reacciones químicas apoyadas en microorganismos. Para el sostén del ecosistema de un humedal son necesarios macro y micronutrientes, que son obtenidos del agua residual cuyos contaminantes actúan como nutrientes, para ser removidos e incorporados a los esqueletos carbonados de los microorganismos y de la planta.

El nitrógeno es uno de los nutrientes más importantes tanto para las plantas como para los microorganismos, este elemento puede venir en las aguas residuales debido a la descarga de sustancias orgánicas que se generan dentro de los hogares y que contienen este elemento . El nitrógeno debe ser removido de las aguas residuales debido a que una vez que se descarga a los cuerpos receptores, sin ningún tratamiento previo, se promueve el crecimiento de microorganismos fotoautótrofos, como las algas las cuales al morir impiden el paso normal de la luz disminuyendo el proceso fotosintético. Esto impide que las propias algas aporten gran cantidad de oxígeno a la columna del agua indispensable para la existencia de peces y otras especies de animales. En la mayor parte de los procesos de remoción de nitrógeno presentes en estos sistemas participan los microorganismos en una relación simbiótica con la rizosfera de las plantas.

A través de este estudio se busca generar más información sobre el comportamiento dinámico en la remoción de nitrógeno en humedales artificiales, cuando estos sistemas son sometidos a cambios en la concentración de materia orgánica.

## OBJETIVO

Obtener, mediante un seguimiento sistemático del comportamiento de humedales artificiales, información sobre el comportamiento dinámico de la remoción de nitrógeno en la rizosfera de organismos vegetales, cuando cambia la concentración de material biodegradable en el agua de alimentación del reactor en forma de sacarosa, sulfato de amonio y fosfato de sodio, dando seguimiento a la carga orgánica en términos de la variable conocida como demanda química de oxígeno soluble, DQO.

## EXPERIMENTO

## DISEÑO DEL SISTEMA

Se realizó la instalación de cuatro humedales artificiales a escala de laboratorio, (diámetro de 0.3m;profundidad de 0.35m; volumen de operación de 20L), se colocaron llaves para la extracción de muestra a 2cm, 10 cm y 30 cm de la parte superior del reactor. Se empacaron con escoria volcánica(tezontle); con granulometría definida de (0.5-4mm), (4-8mm), (12-16mm) posteriormente se plantaron con una planta vascular ,*Phragmites australis* a 10 cm de profundidad.El sistema estuvo integrado por cuatro reactores construidos de acuerdo a la descripción anterior y con las siguientes características:

| **RA1** **Reactor con planta** | RA2 **Reactor sin planta (control)** | **RB1** **Reactor con planta (duplicado)** | **RB2** **Reactor sin planta (duplicado)** |
|---|---|---|---|

***R*** *= Reactor*
***A, B*** *= Letras con las que se designa el sistema de reactores.*
***1*** *= Reactor con planta*
***2*** *= Reactor sin planta (control)*

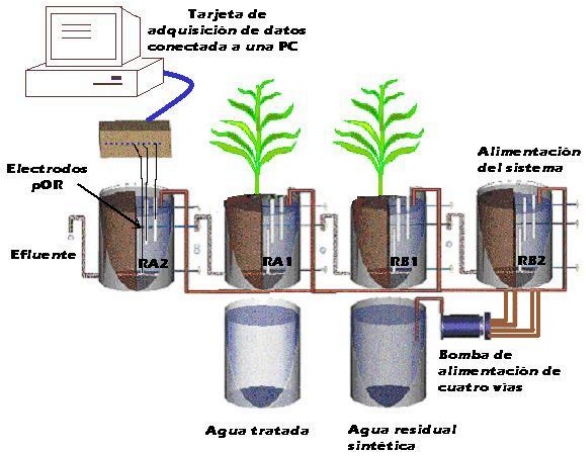



Figura 1. Diagrama esquemático del montaje del sistema de humedales artificiales de flujo vertical a escala de laboratorio

## CONDICIONES EXPERIMENTALES

Se prepararon diariamente 30 litros del agua residual sintética y se alimentaron los reactores con mangueras que goteaban en el centro del reactor, usando una bomba peristáltica de cuatro vías con un flujo de 5±1 mL/min o 7 litros por día aproximadamente. El tiempo de residencia hidráulica (TRH) en cada reactor fue de 35±5 horas, dependiendo de la precisión de la bomba y del volumen real de trabajo de cada reactor.Los primeros 20 días de estabilizaron los brotes sembrados. Durante los siguientes 21 días, el sistema se alimentó con la mitad de la concentración del agua residual sintética y la otra mitad con agua de la llave, para adaptar a los brotes paulatinamente a las condiciones experimentales finales. Al término de los 21 días se inició con la primera etapa que tuvo una duración de 4 semanas a lo largo de las cuales se alimentó el sistema con ARS en concentraciones de 450 mg $L^{-1}$ de sacarosa. Al termino de las cuatro semanas se cambió la alimentación de ARS de 450 a 225 mg $L^{-1}$ de sacarosa, esta tuvo una duración de 4 semanas.

Se iluminó el área con 15 tubos fluorescentes de luz blanca de 15 Watts regulada con un temporizador que proveía de 16 horas luz y 8 horas de oscuridad, además se iluminó con luz natural.

## TRATAMIENTO Y MUESTREO

Por la mañana se tomaron muestras de los cuatro reactores a tres distintas profundidades 2, 10 y 30 cm y del agua residual sintética de alimentación. Se extrajeron por el conducto (tubo de plástico) que se ubica desde la parte central del reactor hasta la parte externa, regulada por una llave de paso. Para dichas muestras se realizaron las siguientes pruebas:

- Ión amonio por el método de Nessler .
- Nitratos por el método de salicilato de sodio
- Nitrógeno orgánico por el método de Biuret-Lowry
- DQO a través de la oxidación de materia orgánica por dicromato de potasio en el agua residual sintética de alimentación y de salida
- Las determinaciones de potenciales de óxido-reducción a 2cm, 10 cm y 30 cm de profundidad con electrodos comerciales instalados en los reactores
- La determinación del pH en el agua residual sintética de alimentación y de salida
- La temperatura ambiente con un termómetro de bulbo de mercurio.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Las Tablas 1 y 2 y las Figuras 1 a 4 presentan los resultados encontrados en esta investigación. Los fenómenos que participan en la remoción de especies de nitrógeno son físicos y químicos. El conjunto de todos ellos conforma un mosaico de complejo comportamiento, que se ve afectado por las variables del medio como la luz y la temperatura. Los datos encontrados sólo sirven para conocer el comportamiento dinámico de las especies de nitrógeno en las condiciones experimentales establecidas.

El cambio en la carga orgánica tuvo distintos efectos en la remoción de los compuestos nitrogenados ($N\text{-}NH_4^+$,$N\text{-}NO_3^-$,$N\text{-}N_{org,}$,$N\text{-}N_{total}$). Para $N\text{-}NO_3^-$,$N\text{-}N_{org,}$ y $N\text{-}N_{total}$, el cambio en la carga orgánica de 450 mg $L^{-1}$de sacarosa a 225mg $L^{-1}$ de sacarosa tuvo un efecto benéfico al aumentar el porcentaje de remoción de las especies. Se puede pensar que al no existir suficiente fuente de carbono, los microorganismos toman el carbono de la materia orgánica disuelta para suplir sus necesidades de este nutriente y, por ello, disminuye la concentración de nitrógeno orgánico en la segunda etapa, así como de nitrógeno total, por ser el nitrógeno orgánico la principal fuente de nitrógeno total.

La hipótesis planteada para $N\text{-}NO_3^-$,$N\text{-}N_{org,}$ y $N\text{-}N_{tota}$ no se cumplió al menos en las condiciones experimentales establecidas. Será necesario seguir investigando esto para dilucidar los fenómenos que causan este comportamiento. Para $NH_4^+$, el cambio en la carga orgánica tuvo como consecuencia que los mecanismos de remoción del ión amonio se vieron mejorados por contenidos mayores de compuestos carbonosos, correspondientes a la primera etapa con una concentración de sacarosa de 450 mg $L^{-1}$, como se planteó en la hipótesis.

Debido a la mejor remoción del nitrato con respecto al amonio, que fue de 90±5% (para nitratos), se infiere que el nutriente nitrogenado inorgánico, que prefieren los microorganismos en el HAFV manejado es el nitrato. Se encontró gran importancia de los organismos vegetales en la estructura de un humedal artificial, para la remoción de especies inorgánicas nitrogenadas, atribuida a que la raíz de la planta favorece la generación de oxígeno molécular, favorece el desarrollo microbiano, que es el responsable de la remoción.

Tabla 1. Promedio de reactores con planta RA1 y RB1 y reactores sin planta RA2 y RB2 para ión amonio

| | ***Reactores con planta*** | | | | | | ***Reactores sin planta*** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ***RA1 Profundidades (cm)*** | | | ***RB1 Profundidades (cm)*** | | | ***RA2 Profundidades (cm)*** | | | ***RB2 Profundidades (cm)*** | | |
| **Primera etapa** | ***2*** | ***10*** | ***30*** | ***2*** | ***10*** | ***30*** | ***2*** | ***10*** | ***30*** | ***2*** | ***10*** | ***30*** |
| **mg $N\text{-}NH_4^+$ $L^{-1}$** | **1.94** | **2.34** | **2.13** | **2.65** | **2.30** | **1.57** | **3.28** | **2.14** | **2.49** | **3.76** | **2.60** | **2.06** |
| **% de remoción** | **72.04** | **66.16** | **69.23** | **61.82** | **66.66** | **77.12** | **52.78** | **69.20** | **63.71** | **46.04** | **62.52** | **70.17** |
| ***Segunda etapa*** | | | | | | | | | | | | |
| **mg $N\text{-}NH_4^+$ $L^{-1}$** | **2.49** | **3.65** | **3.30** | **3.36** | **3.24** | **2.91** | **3.51** | **2.78** | **3.46** | **3.36** | **3.10** | **3.02** |
| **% de remoción** | **63.08** | **46.13** | **51.02** | **49.85** | **52.00** | **56.60** | **47.93** | **58.80** | **48.55** | **50.22** | **54.13** | **55.23** |

Tabla 2. Promedio de reactores con planta RA1 y RB1 y reactores sin planta RA2 y RB2 para nitrato

| | ***Reactores con planta*** | | | | | | ***Reactores sin planta*** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ***RA1 Profundidades (cm)*** | | | ***RB1 Profundidades (cm)*** | | | ***RA2 Profundidades (cm)*** | | | ***RB2 Profundidades (cm)*** | | |
| ***Primera etapa*** | ***2*** | ***10*** | ***30*** | ***2*** | ***10*** | ***30*** | ***2*** | ***10*** | ***30*** | ***2*** | ***10*** | ***30*** |
| **ng $N\text{-}NO_3^-$ $L^{-1}$** | **0.32** | **0.31** | **0.39** | **0.32** | **0.29** | **0.28** | **0.47** | **0.33** | **0.31** | **0.48** | **0.31** | **0.31** |
| **% de remoción** | **93.44** | **93.60** | **91.77** | **93.27** | **93.95** | **94.20** | **90.45** | **93.18** | **93.64** | **90.26** | **93.55** | **93.49** |
| ***egunda etapa*** | | | | | | | | | | | | |
| **ng $N\text{-}NO_3^-$ $L^{-1}$** | **0.09** | **0.20** | **0.07** | **0.08** | **0.08** | **0.07** | **0.18** | **0.14** | **0.11** | **0.13** | **0.07** | **0.09** |
| **% de remoción** | **98.49** | **96.74** | **98.83** | **98.60** | **98.73** | **98.80** | **96.62** | **97.50** | **98.09** | **97.85** | **98.92** | **98.56** |

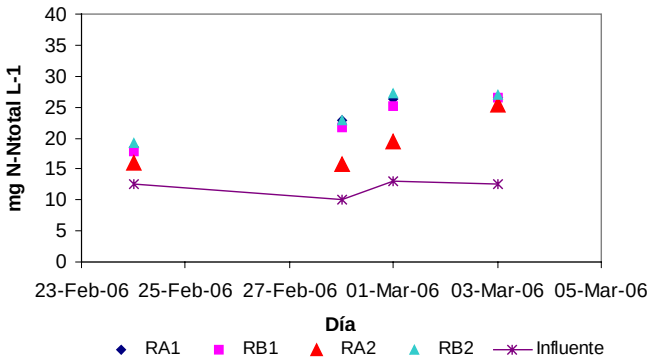



Figura 1. Dinámica de $N\text{-}N_{total}$ durante las cuatro semanas de estudio de la primera etapa (450 mg sacarosa $L^{-1}$) para los reactores con planta (RA1 y RB1) y los reactores sin planta (RA2 y RB2) a una profundidad de 10 cm de la superficie del agua

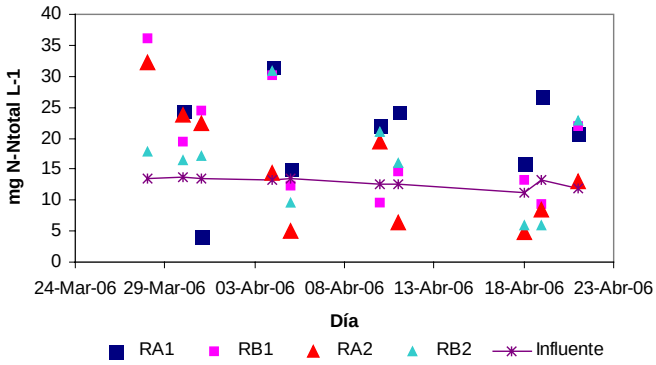



Figura 2. Dinámica de $N\text{-}N_{total}$ durante las cuatro semanas de estudio de la segunda etapa (225 mg sacarosa $L^{-1}$) para los reactores con planta (RA1 y RB1) y los reactores sin planta (RA2 y RB2) a una profundidad de 10 cm de la superficie del agua

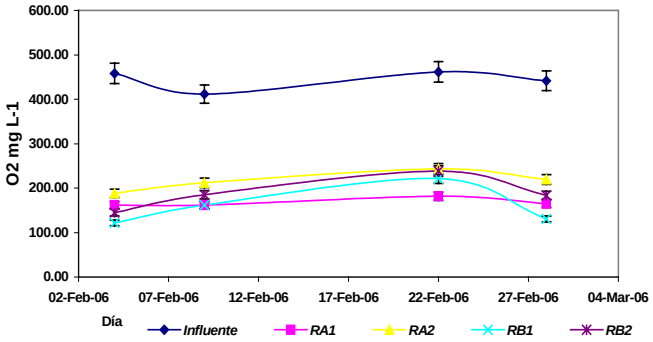



Figura 3. Valores de DQO en la primera etapa para los reactores con planta (RA1 y RB1) y sin planta (RA2 y RB2)

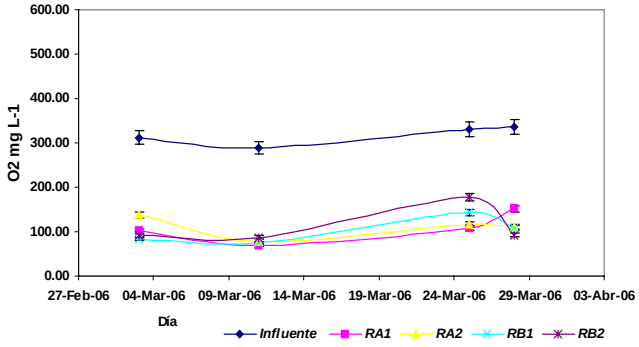



Figura 4. Valores de DQO en la segunda etapa para los reactores con planta (RA1 y RB1) y sin planta (RA2 y RB2)

Se encontró una acumulación de nitrógeno en el reactor y su duplicado detectada en forma de nitrógeno orgánico. Éste puede provenir de los productos de desecho de los microorganismos del medio al asimilarse el nitrógeno inorgánico en la descomposición de materia orgánica lixiviada. A este fenómeno se le conoce como "inmovilización del nitrógeno". Se conceptúa como un proceso adverso a la remoción del nitrógeno total, cuando se tienen condiciones de carga orgánica similares a las utilizadas en la primera etapa.

## CONCLUSIONES

- El efecto del cambio en la carga orgánica, de manera general fue que los mecanismos de remoción de $N\text{-}NO_3^-$,$N\text{-}N_{org}$,,$N\text{-}N_{total}$, se vieron favorecidos al disminuir la carga orgánica en la segunda etapa con 225 mg $L^{-1}$ de sacarosa.
- Se identificó la inmovilización del nitrógeno como un fenómeno adverso a la remoción de nitrógeno total.
- Los mecanismos de remoción para ion amonio se ven ligeramente favorecidos por cargas grandes de material orgánico (450 mg DQO $L^{-1}$). Puede decirse, con base en los resultados de esta investigación, que los HAFV son sistemas que remueven con éxito nitrógeno amoniacal (< 50%) y nitratos (< 90%), en los primeros 30 cm de profundidad.

## BIBLIOGRAFÍA

IWA. 2000. IWA Specialist group on use of macrophytes in water pollution control. Constructed wetland for pollution control, processes, performance, design, and operation. Scientific and Technical Report No. 8. Londres, Reino Unido.

Rodríguez-Monroy, J. 2005. Estudio de la remoción de nitrógeno en un sistema de tratamiento de aguas residuales usando humedales artificiales de flujo vertical a escala de banco. Tesis profesional (Ingeniería Química). Facultad de Química, UNAM. México D.F. México.

Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. (SEMARNAT) 2001. Subsecretaría de Fomento y Normatividad Ambiental. Normas oficiales mexicanas [en línea]. http://www.semarnat.gob.mx/ [Consulta: 02-Febrero-2006].

*AQ-06*

# Treatment of a synthetic solution using eletrochemical cells

# Tratamiento de una solución sintética mediante el uso de celdas electroquímicas

**E. Isarain CHÁVEZ-GUERRERO *, Ricardo Iván MACÍAS-ONTIVEROS, Alfonso DURÁN-MORENO**
Facultad de Química, UNAM. Ciudad Universitaria, 04510. México, D.F., México
Tel. (525) 5622 5293, Fax (525) 56225303. Correos-e (E-mails):
isarain_chavez@yahoo.com.mx, ing.macias@gmail.com, alfdur@servidor.unam.mx

## RESUMEN

El presente trabajo se orientó a comparar el método electroFenton (EF) y Fenton electrogenerado (FE), empleando una celda electroquímica, para el primer método, que se encuentra dividida por una membrana aniónica, la otra es una monocelda donde se lleva a cabo la remoción de un colorante (azul de metileno) presente en una solución sintética. Así mismo se empleo un polímero orgánico (polianilina) para electrogenerar peróxido de hidrógeno en la celda dividida. En la celda dividida se evaluó la producción de $H_2O_2$ empleando un fieltro de grafito como cátodo, el cual efectúa la reducción de oxígeno, obteniéndose una concentración mínima de 8.32 mg/L y una concentración máxima de 17.66 mg/L. Este efecto es atribuido a la corriente de recirculación, al aumento en la corriente de alimentación y al incremento en el potencial de celda (1.2 V a 1.3 V). El método electroFenton celda dividida mostró eficiencias de remoción del 100% para la menor concentración del contaminante y un 47.8% para la mayor concentración del contaminante en periodos de tiempo que varían de 30 minutos para las concentraciones más bajas y de una hora para las concentraciones más altas del contaminante; una ventaja del reactivo Fenton vía proceso electroquímico es que puede ser generado in situ y no requiere de almacenamiento. El polímero orgánico obtenido por electrodeposición mediante voltamperometría cíclica posee características electrocatalíticas. Dicho deposito es capaz de soportar potenciales a reducción, mismos que le confieren el carácter conductor; en dicho recubrimiento se efectuó la reducción del oxígeno para electrogenerar $H_2O_2$, obteniéndose concentraciones máximas del 12 mg/L, mientras que el medio de soporte de este material alcanzó 2 mg/L. Por otra parte la celda electroquímica no dividida (electrogeneración de Fenton) fue el sistema que presento mayor eficiencia, disminuyendo el color de 550 unidades Pt-Co a sólo 160 unidades Pt-Co teniéndose remociones del 70% en un periodo de 120 minutos al aplicar una corriente de 1.0 Ampere. Para una corriente de 0.6 Ampere se tuvieron remociones del 60% en ese mismo periodo de tiempo. El trabajo efectuado se contribuyó al estudio y desarrollo de tecnologías alternas a los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales; estos estudios representan los primeros pasos en el estudio de dichas tecnologías por lo que se emplearon sustancias modelo de simple degradación que en un futuro podrán ser utilizadas para degradar sustancias más complejas.

Palabras clave: Tratamiento, aguas residuales sintética, celdas electroquímicas

## INTRODUCCIÓN

El tratamiento de aguas residuales surge a raíz de la necesidad de aprovechar dicho recurso así como la reutilización de esta., o bien la reducción de la materia contaminante a la que se encuentran sometidos los cuerpos receptores en las que son descargadas dichas aguas. Existen diferentes procesos con los cuales se efectúa la remoción de contaminantes, pero cada uno está en función del tipo de efluente con que se disponga, así como el grado de tratamiento requerido para su reutilización. El reactivo de Fenton es un proceso de oxidación avanzado (POA), no selectivo que consiste en la combinación de peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador, (sales de Fe o sulfato ferroso) bajo condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente, (20-40°C) en condiciones ácidas (pH de 2-4). Bajo dichas condiciones se pueden tratar aguas de origen industrial y residencial que posean altas temperaturas así como sustancias orgánicas con baja biodegradabilidad (Chou y col., 1999; Panizza y Cerisola, 2001) provocando el rompimiento de enlaces moleculares (oxidación parcial y total del contaminante), dando origen a nuevas estructuras de compuestos orgánicos, como consecuencia de dichos rompimientos se tiene una disminución de la toxicidad de la especie química volviéndola una sustancia menos agresiva para los cuerpos receptores y posibilitándola para un posterior tratamiento biológico. Los procesos electroquímicos han sido empleados por diversos investigadores como es el caso de Durán y col. (2003), (remociones del 80%). Por otra parte Brillas y col. (2003), obtuvieron una mineralización del 60-70% para el herbicida 3,6 dicloro-2 metoxi, así mismo (Brillas y col., 2000) efectuó la mineralización del ácido 2,4- diclorofenoxi-acético (remoción de 87%). Lee y col. (2003) efectuaron la degradación de 2,4,6 trinitrotolueno teniendo (63% de remoción). Asimismo, Drogui y col. (2001) efectuaron la remoción de fenol (remociones del 50%). Investigaciones realizadas por Lu y col. (2003) se han enfocado en evaluar los efectos que se tienen sobre lodos provenientes del tratamiento de aguas residuales, demostrando que el reactivo de Fenton mejora ligeramente la sedimentabilidad de estos. Otras de las aplicaciones del reactivo de Fenton, es su empleo en el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas (Nesheiwat y Swanson, 2000).

## METODOLOGÍA

El trabajo se encuentra dividido en tres partes, la primera evalúa el efecto que se tiene al variar el potencial de celda (celda dividida), el flujo del electrolito así como la recirculación en la generación de $H_2O_2$. La segunda consistió en remover color (azul de metileno) mediante electroFenton (celda dividida monocelda) y como última parte se evalúa la electrogeneración de $H_2O_2$ empleando un polímero orgánico.

### Celda electroquímica de compartimientos separados

La celda electroquímica dividida (membrana aniónica) posee compartimientos separados, dos anódicos y uno catódico, esta posee un electrodo tridimensional de fieltro de grafito. La distribución de corriente fue directa, a corriente constante, la configuración fue "flow-by", alimentándose con un electrolito soporte (0.1 M $Na_2SO_4$, pH de 3, acidificado con $H_2SO_4$, 1:3 Reactivo de T.J BAKER., pH-metro, Orion Model 720 A) a 10 mL/min. La solución se aireó hasta saturación (oxígeno disuelto a 585 mmHg México D.F; temperatura ambiente), el diferencial de potencial fue proporcionado por una fuente de poder "Laboratory DC power supply GPR-3060D". La Figura 1 muestra el arreglo del sistema electroquímico y la Tabla 1 contiene las condiciones de operación evaluadas.

**Solución a tratar mediante el reactivo electroquímico**

Se agregaron 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL y 5 mL de la solución azul de metileno (300 mg/L) a matraces de 250 mL con agitación constante, donde se vertieron 100 mL de solución electrogenerada $Fe^{2+}$ ($1.08*10^{-4}$ M) (la cuantificación del $Fe^{2+}$ se realizó mediante el método de la Fenantrolina), se adicionaron 100 mL de $H_2O_2$ electrogenerado (20 ± 2 mg/L, la cuantificación se realizo mediante espectrofotometría a 410 nm (Spectroquant Nova 60 Merk). La toma de muestras fue cada 10 minutos, (cuantificado en unidades Pt-Co., colorímetro HANNA HI93727) durante 180 minutos. Se utilizó agua destilada para preparar todas las soluciones (Modulab Analytica).

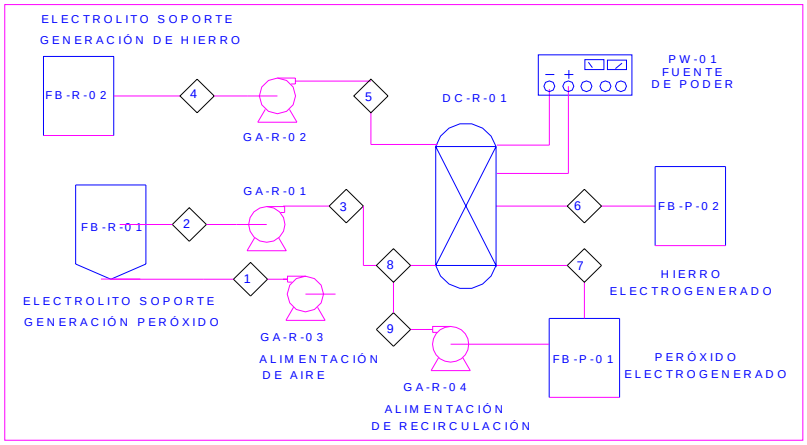



**Figura 1. Configuración del sistema electroquímico (celda dividida)**

**Tabla 1. Condiciones de operación de celda dividida.**

| Condiciones de operación | EXPERIMENTOS | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Amperaje A | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 |
| Voltaje V | 1.3 | 1 | 1.2 | 1.2 | 1.3 | 1.3 |
| Caudal (corriente 3) mL/min | 5 | 5 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Recirculación mL/min | 0.0 | 5 | 10 | 10 | 0 | 10 |
| Flujo total de entrada mL/min | 5 | 10 | 20 | 20 | 10 | 20 |
| TRH (min) compartimiento catódico | 7.74 | 3.87 | 1.93 | 1.93 | 3.87 | 1.93 |
| Recirculación oxigenada mL/min | No | No | Si | No | No | No |

**Monocelda electroquímica**

Integrada por un solo compartimiento (500 mL), con ánodo de hierro dulce (malla cilíndrica hueca, pureza del 98%, área superficial 192.64 $cm^2$) como electrodo de sacrificio y cátodo de grafito (35.8 $cm^2$), separado por una cubierta plástica, el arreglo fue monopolar, a corriente constante, con cables de distribución de titanio. El electrolito soporte posee una concentración de 1 M de $Na_2SO_4$ a un pH de 3, teniendo 550 unidades Pt-Co, (azul de metileno) efectuándose la electrólisis por un periodo de 120 minutos empleando tres corrientes (0.6, 0.8 y 1 Amperes) en el sistema. La Figura 2 muestra la monocelda.

**Polímero orgánico celda dividida**

En la última etapa se sustituye el cátodo de fieltro de carbón (celda dividida) por un recubrimiento orgánico electrositetizado (solución 2 M de $H_3PO_4$ y 0.5 M de Anilina, mediante voltamperometría cíclica) y se evalúa la cantidad de $H_2O_2$ producido.

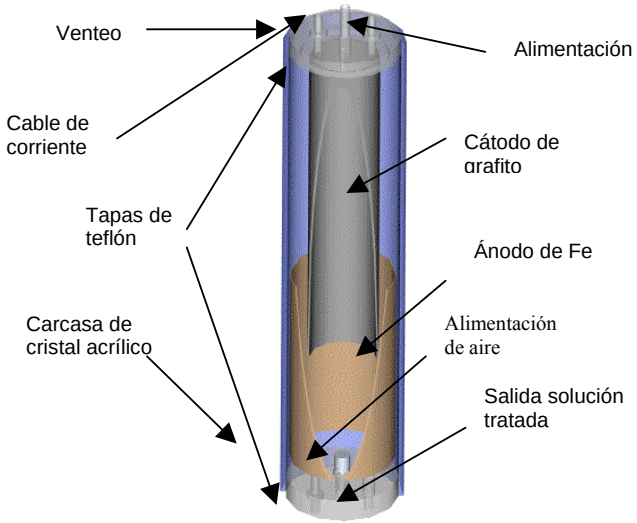



**Figura 2 Representación esquemática de la monocelda**

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 2 muestra la cantidad de $H_2O_2$ electrogenerado (valores promedios) en la celda dividida, empleando como cátodo el fieltro de grafito; para las condiciones 1 y 2 se tiene un ligero aumento en la concentración de 8.32 a 9.55 mg/L de $H_2O_2$, el aumento se atribuye a la corriente de recirculación (figura 1 corriente 8) que contiene $H_2O_2$. En los experimentos 2 y 3 se tiene un incremento en la concentración de 9.55 a 14.7 mg/L, debido al aumento en la corriente de alimentación y un aumento en el potencial de celda; adicionalmente la recirculación fue sometida a una aireación. Con los experimentos realizados con aireación de la corriente de recirculación (Condición 3) y sin aireación de ésta (Condición 4) se comprobó que la aireación provoca una descomposición del peróxido, disminuyendo de 15.48 mg/L a 14.7 mg/L. Con los experimentos 4 y 5 se buscó evaluar el efecto de un cambio en el potencial sobre la producción de peróxido de hidrógeno, se encontró que un aumento en el potencial de celda (1.2 V a 1.3 V) trae como consecuencia un ligero incremento en la producción de peróxido de 15.48 a 16.24 mg/L. Finalmente se compararon las condiciones 5 y 6 donde se tiene un incremento de 16.24 mg/L a 17.66 mg/L efecto provocado por la corriente de recirculación.

**Tabla 2 Condiciones de celda y concentraciones obtenidas**

| **Condiciones de operación** | **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Concentración mg/L $H_2O_2$** | **8.32** | **9.55** | **14.70** | **15.48** | **16.24** | **17.66** |

Conforme a las condiciones evaluadas, se tiene que el mayor rendimiento para la electrogeneración de $H_2O_2$, es aplicando un voltaje de celda 1.3, (0.02-0.03 Amperes), con una recirculación de 10 mL/min para el $H_2O_2$, y un pH de 2.8, operando a una temperatura de 20-25 $^0$C en un periodo de aireación de 50 minutos para el electrolito soporte. Para la monocelda, (ánodo Fe, cátodo de grafito) se empleo una solución con colorante, (550 unidades Pt-Co) la Figura 3 muestra la disminución del color en términos de porcentaje., para la corriente de 0.6 Ampere se obtiene la menor remoción en un periodo de 120 minutos, pero no así para los periodos comprendidos en los primeros 30 minutos, hasta los 80 minutos, donde se tiene una disminución importante e incluso mucho mejor que para las corrientes de 0.8 y 1 Ampere.

Al emplear 0.8 Amperes se dio una mayor remoción en un periodo de 120 minutos, obteniéndose remociones del 70% el cual es poco significativo ya que para la corriente de 0.6 ampere se obtuvo remociones del 60% con la ventaja de tener remociones más significativas en un periodo de tiempo más corto; para la corriente de 1.0 Ampere se obtuvieron remociones del 70% pero ésta se efectúa de manera más rápida con respecto a la de 0.8 Ampere; es de mencionar que durante el tiempo que operó el sistema, no presento aumento de potencial pero si una caída poco significativa manteniéndose casi constante para los tres casos.

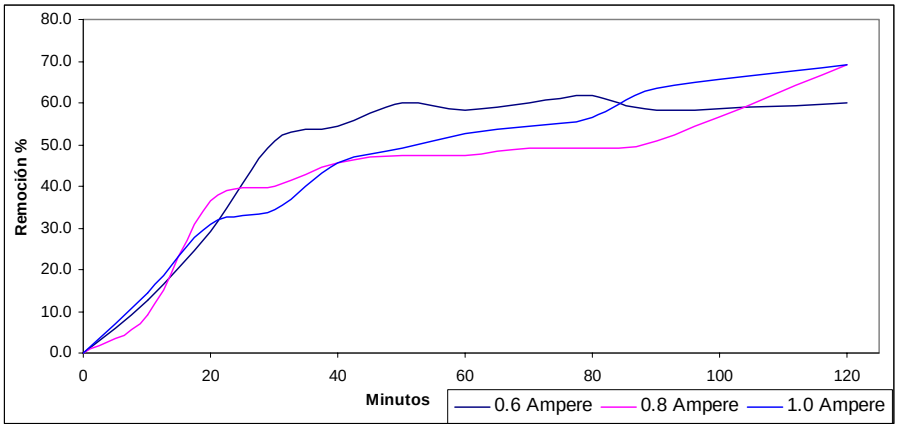



**Figura 3. Por ciento de remoción de color, electroFenton monocelda**

Seguidamente se efectuaron 12 ciclos (Figura 4) con una ventana de -300 a 1000 mV; observándose la formación de un segundo pico catódico en potenciales de 0 a 100 mV, en dicho potencial se encuentra la especie de interés, en la cual a medida que aumentan los ciclos, la densidad de corriente se incrementa, esto se debe principalmente al aumento del área, lo cual implica que efectivamente se está efectuando un crecimiento de película en el medio de soporte. La Figura 5 muestra la morfología de la película de polianilina depositada electroquímicamente sobre acero inoxidable (304), esta posee microfibras cilíndricas con diámetros promedios menores a los 0.025 □m, estos microtubos proporcionan una gran área superficial, lo que favorece la generación de $H_2O_2$. Las aglomeraciones son atribuidas a un sobrecrecimiento del polímero las cuales disminuyen el área de contacto. Evaluando la electrogeneración de peróxido de hidrógeno empleando tres diferentes materiales como cátodo para llevar a cabo la reducción del oxígeno (fieltro de carbón, acero recubierto con Pa-Ni, acero sin recubrir) empleando las tres mejores condiciones de operación obtenidas en la primera parte del trabajo (condiciones 4, 5 y 6), operando a temperatura ambiente, a un pH de 3, con una saturación de oxígeno en el electrolito

soporte. La Figura 6 muestra las concentraciones obtenidas operando con fieltro de grafito arrojando valores superiores a los 18 mg/L (corriente de 0.03 Ampere, Potencial de celda de 1.3, caudal de alimentación 20 mL/min y recirculación del 50% por parte de la corriente que electrogenera el $H_2O_2$), este aumento es superior en seis unidades con respecto al polímero (el fieltro de carbón es un 30% más eficiente que el polímero); la mayor generación de $H_2O_2$ por parte del polímero fue contraria a la condición empleada para el fieltro de carbón, obteniendo valores muy cercanos a los 12 mg/L al aplicar un amperaje de 0.02, con un diferencial de celda de 1.2 V, (alimentación de 20 mL/min y 50% de recirculado por parte del $H_2O_2$) es de hacer notar que la menor concentración obtenida por parte del polímero fue para la condición en que el fieltro de carbón obtuvo la mejor generación de $H_2O_2$.

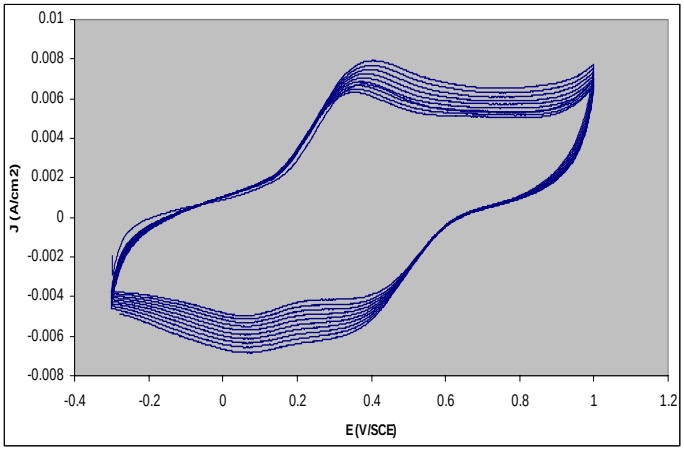



**Figura 4. Voltamperometría de -300 mV a 1000 mV en 12 ciclos de potencia, barrido de 30 mV/s, RE: SCE. WE: acero ASTM 316, CE: acero 304, Solución 0.5 M anilina y 2 M $H_3PO_4$.**

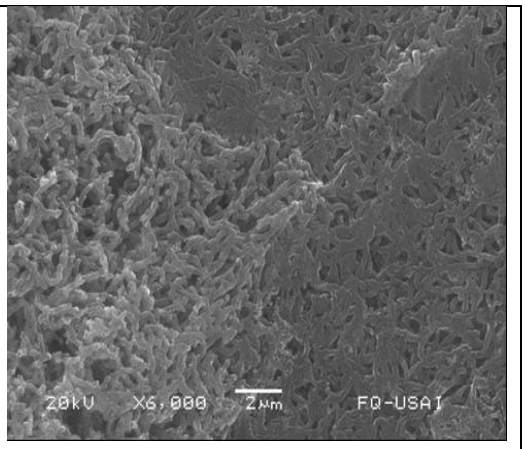



**Figura 5. SEM sobre electrodo acero inoxidable/Polianilina, deposición con $H_3PO_4$ 2 M a dos ciclos de potencia de -300 a 1500 mV, barridos de 30 mV/s, con una ventana de -300 a 1000 mV en 12 ciclos, 0.5 M de anilina**

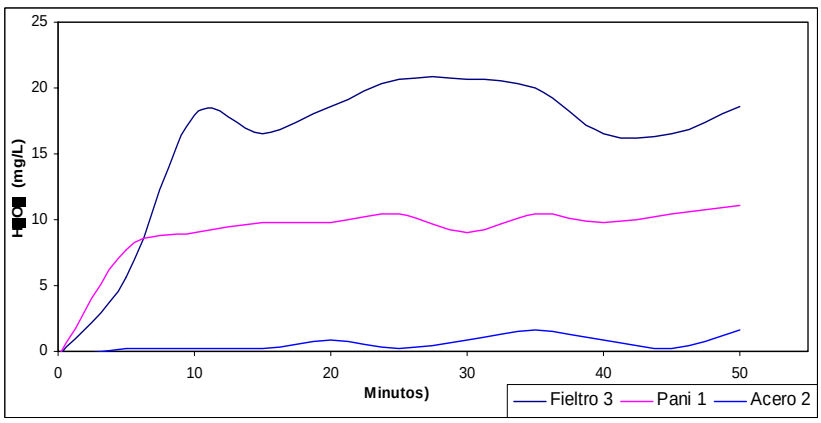



**Figura 6. Concentración de $H_2O_2$ con los tres diferentes materiales bajo las mejores condiciones de operaciones**

## CONCLUSIONES

La electrogeneración del peróxido de hidrógeno se ve favorecida por un aumento del potencial de celda, así como la transferencia de masa y de flujo de recirculado que aporta una parte de $H_2O_2$ a la corriente de alimentación. El polímero sintetizado electroquímicamente es capaz de electrogenerar peróxido de hidrógeno cuando se emplea como cátodo (potenciales a reducción vía 2 electrones) ya que este presenta una gran área superficial. El sistema que presentó un mayor porcentaje de remoción de color fue el electroFenton monocelda, el electroFenton celda dividida presentó poca eficiencia.

## BIBLIOGRAFÍA

Brillas, E., Calpe, J., Casado, J. 2000. Mineralization of 2, 4-D by advanced electrochemical oxidation processes. **Water Research. 34(8):2253-2262.**

Brillas, E., Baños, M.A., Garrido, J.A. 2003. Mineralization of herbicide 3,6-Dichloro-2-Methoxybenzoic acid in aqueous médium by anodic oxidation, Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton. **Electrochemical Acta. 48:1697-1705.**

Chou, Shanshan., Huang, Yao-Hui; Lee, Shen-Nan; Huang, Gaw-Hao, Huang, Chihpin. 1999. Treatment of High Strength hexamine-containing wastewater by Electro-Fenton method. **Water Research. 33(3):751-759.**

Chun He, Xiong Ya, Shu Dong, Zhu Xihai. 2002. Performances of three-phase three-dimensional electrode reactor and its application to the degradation of aniline. **Natural Science Foundation of China. April 25. Beijing, China.**

Drogui, P., Elmaleh, S., Rumeau, M., Bernard, C., Rambaud, A. 2001. Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell. **Water Research. 35(13):3235-3241.**

Durán Moreno, A., González-Lorenzo, E., Durán de Bazúa, C., Malpica de la Torre, A., Ramírez Zamora, R.M. 2003. Fenton´s reagent coagulation-floculation as pretreatments of combined wasterwater for reuse. **Water Science and Technology. 47(11):145-151.**

Lee, K., Gu, M., Moon, S. 2003. Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene by immobilized horseradish peroxidase and electrogenerated peroxide, **Water Research. 37:983-992.**

Lu, M.C., Lin, C.J., Liao, C.H., Huang, R.Y., Ting, W.P. 2003. Dewatering of activated sludge by Fenton´s reagent. **Advances in Environmental Research. (7) :667-670.**

Nesheiwat, F.K., Swanson, A.G., 2000. Enviro-Sciences, Inc. Clean Contaminated Sites Using Fenton´s Reagent. **Chemical Engineering Progress. :61-66.**

Panizza, M., Cerisola, G. 2001. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton´s reagents. **Water Research. 35 (16):3987-3992.**

*AQ-CM*

# GLOBAL RECYCLING OF WASTEWATERS FROM THE ETHYL ALCOHOL PRODUCTION

# APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE LOS EFLUENTES RESIDUALES DE LA PRODUCCIÓN DE ALCOHOL ETÍLICO

Marianela CORDOVÉS-HERRERA, Maria Esperanza VALDÉS-JIMÉNEZ

**Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA), Vía Blanca y Carretera Central, Ciudad de la Habana, Cuba. Correos-e (e-mail): marianela.cordoves@icidca.edu.cu, esperanza.valdés@icidca.edu.cu**

## RESUMEN

Se ha reconocido mundialmente el papel preponderante que juegan las emisiones provenientes del uso del transporte automotor dentro de los principales factores que coadyuvan a la contaminación del medio ambiente. Diferentes alternativas se estudian e implementan para la disminución de estas emisiones: desde las que introducen innovaciones en los equipos automotores, las que se orientan a la mejora de la composición de las gasolinas, hasta las que promueven el uso de nuevos compuestos en calidad de combustibles. La utilización del etanol como combustible ha sido, hasta el presente, la que mayor aceptación ha tenido a nivel mundial, habiéndose incrementado su producción y extendido su uso en las últimas décadas, por disminuir las emisiones contaminantes a la atmósfera y ser, además, un producto renovable. La producción de etanol a partir de la agroindustria azucarera genera un efluente residual: la vinaza o mosto fermentado y destilado, que necesita ser tratado o utilizado de forma controlada por sus características de ser agresivo al medio ambiente. En el presente trabajo se exponen, a partir de las tecnologías existentes para la producción de etanol, las diferentes opciones para el tratamiento y uso de las vinazas empleadas actualmente por varios países que poseen políticas nacionales para la conservación del medio ambiente. Estas opciones permiten valorizar el uso de las vinazas.

Palabras clave: Vinazas de caña de azúcar, aprovechamiento

Key Words: Sugarcane vinasses, recycling

## INTRODUCCIÓN

Contrariamente a lo que sucede en la naturaleza, en la cual no se generan desperdicios, puesto que los residuos de un proceso biológico se aprovechan en otro, los seres humanos desarrollan actividades y procesos productivos que consumen grandes cantidades de energía, agua o materias primas, y producen grandes cantidades de residuos que se emiten al aire, al agua, o se desechan.

Los residuos constituyen, además de una amenaza al medio ambiente, una pérdida económica para quienes los generan, y también representan un gasto, si se considera el costo que implica

para el generador o la sociedad el deshacerse de ellos. Gran parte de los materiales que se desechan encierran un valor económico y pueden ser revalorizados a través de actividades de reutilización, de reciclado o de recuperación de materiales secundarios. En cuanto a la materia orgánica, esta puede ser transformada en un producto mejorador orgánico de suelos o en gas, a través de sus procesos de descomposición. Tanto por los peligros que conlleva el manejo de los residuos, como por sus implicaciones económicas y sociales, se han establecido disposiciones legales (leyes reglamentos y normas) y procedimientos administrativos (manifiestos, permisos, licencias y registros) que definen las condiciones y restricciones que aplican a las diversas fases del ciclo de vida (generación, recolección, almacenamiento, envasado y etiquetado, transporte, tratamiento y disposición final) de los residuos de acuerdo con su clasificación. Desde hace varias décadas el etanol, o alcohol etílico, está siendo mundialmente aceptado como combustible, incrementándose paulatinamente su utilización debido a sus características de disminuir emisiones de compuestos contaminantes provenientes de los vehículos automotores. Sin embargo, durante la producción del etanol a partir de la agroindustria cañera, se genera un producto: la vinaza, altamente contaminante, que necesita ser utilizado y/o tratado consecuentemente.

## EL ETANOL

El etanol, compuesto orgánico de fórmula $CH_3CH_2OH$, es un alcohol que desde tiempos remotos ha sido obtenido mediante la fermentación de azúcares simples; fue la primera industria de derivados que se desarrolló a partir de la agroindustria azucarera cañera utilizando uno de sus coproductos: la melaza. Actualmente, cuando el etanol se produce a partir de la mencionada agroindustria, se pueden emplear como materia prima tanto las mieles finales como el jugo de caña. En las destilerías, como residuo de la producción del alcohol etílico, se obtiene un gran volumen de un compuesto altamente agresivo al ambiente: la vinaza, en una proporción de 10-16:1 de alcohol. El etanol se produce en forma hidratada (de 95% a 96% en volumen) y anhidra (por encima de 99% vol.). Desde las últimas décadas, el incremento del uso del etanol a nivel mundial se debe, fundamentalmente, a su utilización extensiva como combustible automotor, por ser un compuesto renovable que, a diferencia de los combustibles fósiles, no incrementa el dióxido de carbono en la atmósfera a los niveles que lo hacen la gasolina y el diesel. El uso continuado del combustible obtenido a partir de la caña de azúcar coadyuva a mitigar el efecto invernadero o de calentamiento global producido por la combustión de los combustibles fósiles. Adicionalmente, se utiliza como aditivo antidetonante en lugar del tetraetilo de plomo, y como compuesto oxigenante lo que permite que, cuando se mezcla con la gasolina o el diesel, exista una mejor combustión en el motor resultando en menores emisiones contaminantes a la atmósfera.

## LA VINAZA

La vinaza es el residuo de las destilerías que producen alcohol a partir de la agroindustria azucarera cañera; contiene gran cantidad de materia orgánica y cantidades apreciables de elementos nutrientes beneficiosos para el crecimiento y desarrollo de las plantas. Su composición es variable y depende de la materia prima empleada para la producción del etanol. En la Tabla 1 se exponen las principales características de la vinaza.

**TABLA 1. CARACTERÍSTICAS DE LAS VINAZAS DE DESTILERÍAS DE ETANOL**

| Parámetro | Unidad | Alcohol a partir de mieles | Alcohol a partir de jugos |
|---|---|---|---|
| $DQO_t$ | g $L^{-1}$ | 71.20 | 35.06 |
| DBO | g $L^{-1}$ | 30.00 | 18.00 |
| pH | | 4.47 | 3.78 |
| ST | g $L^{-1}$ | 52.67 | 24.86 |
| Sulfatos | g $L^{-1}$ | 15.81 | 1.56 |
| Nitrógeno | g $L^{-1}$ | 0.21 | 0.38 |
| Fósforo | g $L^{-1}$ | 0.21 | 0.27 |
| Calcio | g $L^{-1}$ | 0.55 | 0.59 |
| STV/ST | g $L^{-1}$ | 0.75 | 0.83 |
| SSV/SST | Adim. | 0.82 | 0.93 |

Actualmente, y ante la necesidad de utilizar las vinazas, por su agresividad al medio ambiente, existen diferentes opciones adoptadas en varios países, que van desde emplearla como mejorador de suelos, hasta disminuir la cantidad producida mediante su recirculación y concentración, presente esta última en recientes esquemas tecnológicos de producción de etanol.

## ENMIENDA ORGÁNICA O MEJORADOR DE SUELOS

Por su composición química, la vinaza es conocida en la industria azucarera como un buen mejorador de los suelos en las zonas semiáridas, alcalinas y con grandes contenidos de carbonatos y bicarbonatos de calcio y magnesio. La práctica establecida en diferentes países evidencia que las vinazas pueden aplicarse sin diluir, diluídas y en mezcla con urea. La aplicación, tanto en lo relativo a la dosis como a la frecuencia de la misma, siempre debe establecerse de acuerdo a las características de los suelos en los que se vaya a aplicar. Las ventajas del riego con vinazas son:

- Incrementos en la producción de caña
- Conservación de altos contenidos de materia orgánica en los suelos a pesar de las quemas anuales de los cañaverales
- Mejora en las condiciones físicas del suelo por el alto contenido de materia orgánica
- Se agregan regulares cantidades de N, P, K, así como de Fe y S (sin costo adicional a los de producción)
- Mejora la propiedades químicas de los suelos, como elevación del contenido de potasio, fósforo, calcio, magnesio; estas mejoras se obtienen en suelos de fertilidad baja y media.
- Incrementa los tenores de micro nutrientes en el suelo

## TRATAMIENTO DE VINAZAS CON PRODUCCIÓN DE BIOGÁS

El tratamiento anaerobio resulta ser muy efectivo en la remoción de materia orgánica biodegradable de ahí que para aguas residuales procedentes de fabricas de alcohol por sus características de presentar contaminantes solubles, nutrientes y trazas de elementos, así como por su temperatura, etc., resulta ser la vía mas adecuada para su tratamiento con la obtención de un gas combustible denominado biogás, un lodo fertilizante y agua tratada que puede ser utilizada con fines de irrigación. El biogás es una mezcla de gases cuyos principales componentes son el

metano y el bióxido de carbono. Se produce como resultado de la fermentación de la materia orgánica, en ausencia de aire, por la acción de un grupo de microorganismos. Su composición promedio se presenta en la Tabla 2.

**TABLA 2. COMPOSICIÓN DEL BIOGÁS**

| Compuesto | % |
|---|---|
| Metano | 54 – 70 |
| Bióxido de carbono | 27 – 45 |
| Hidrógeno | 1 – 10 |
| Nitrógeno | 0.5 – 3 |
| Ácido sulfhídrico | 0.1 |

El biogás, por su alto contenido de metano, es una fuente de energía que puede usarse para cocinar, iluminar, operar maquinarias agrícolas, bombear agua y generar calor y energía eléctrica.

## UTILIZACIÓN DE VINAZAS PARA PRODUCCIÓN DE LEVADURA FORRAJERA

Las vinazas de destilerías pueden ser usadas en la producción de levadura forrajera, mediante la mezcla con mieles finales de caña u otros productos que puedan garantizar los requerimientos nutricionales de *Candida utilis*. Los niveles de mezcla van desde 85:15 hasta 80:20, obteniéndose velocidades específicas de crecimiento de las levaduras del orden de 0,19 a 0,28 h-1. Se producen, aproximadamente, 16 $m^3$ de vinazas por $m^3$ de etanol obtenido por destilación, con una carga orgánica equivalente a 60 kg./$m^3$ de materia orgánica químicamente degradable, y ha sido demostrado por trabajos previos, que en un cultivo discontinuo la levadura *Candida utilis* es capaz de crecer a partir de mezclas de vinazas-miel de caña en diferentes proporciones. La tecnología desarrollada para la obtención de levadura forrajera a partir de vinazas y mieles, permite minimizar el DQO de la vinaza hasta 85% de remoción o maximizar la producción de proteína (levadura) hasta valores de 3kg/$m^3$-h, en dependencia de los objetivos que se consideren prioritarios. La producción de levadura a partir de los residuales de la destilación alcohólica no solo resulta un método eficiente de tratamiento de residuales sino que al mismo tiempo genera un producto de alto valor nutricional para la alimentación animal, y con aplicaciones farmacéuticas y químicas.

## CONCENTRACIÓN DE VINAZAS

El sistema de concentración de las vinazas (mostos) puede efectuarse al vacío o a presión. En ambos sistemas se concentra el mosto desde 6% hasta 57 o 59%. El mosto concentrado se utiliza para la alimentación animal y como combustible:

**- para alimentación animal (con desmineralización)**
La vinaza concentrada se emplea en la alimentación animal en distintas proporciones como parte de la dieta: en los bovinos el 10%, en los ovinos hasta el 5%, y en las aves entre el 3 y 4%. Cuando el mosto es desmineralizado se pueden aumentar estos porcientos hasta el doble, en la composición de la dieta.
**- para su uso como combustible**

El mosto concentrado, utilizado también como portador energético, es capaz de producir el vapor necesario para el sistema de concentración y dar como residuos cenizas ricas en potasio y sodio, las que se pueden recuperar y utilizar como fertilizantes.

## COMPOST

La vinaza se le añade a la cachaza para la producción de compost, siguiéndose las prácticas establecidas habitualmente para el proceso de biodegradación. Este producto puede ser comercializado en sacos. El proceso de descomposición aerobia de materiales orgánicos se hace de forma controlada por la acción de los microorganismos. Se reporta que el compost estabilizado tiene 2.5 a 3% de $K_2O$.

## RECIRCULACIÓN DE LAS VINAZAS

La recirculación de la vinaza se incluye en un reciente esquema tecnológico de obtención de alcohol que se está implementando en varios países; con esta acción se disminuye el consumo de agua, así como la cantidad de vinaza producida en el proceso. El 75% de la producción de vinaza proveniente de la destilación del alcohol se recircula hacia la etapa fermentativa; el 25% restante se concentra para su utilización como alimento animal o para su uso como combustible. En la Tabla 3 se resumen las diferentes opciones anteriormente descritas, para la utilización y/o el tratamiento de las vinazas:

**TABLA 3. ALTERNATIVAS DE UTILIZACIÓN DE LAS VINAZAS**

| Utilización /Tipo de tratamiento | Índice | Características |
|---|---|---|
| **Enmienda orgánica**<br>• **Vinaza**<br>• **Vinaza diluída**<br>• **Vinaza con adición de urea** | » 50-100 $m^3$/ha. año (20-40 kg.DQO/ $m^3$)<br>» Con diluciones de: 1:7 o 1:10, la norma sería de: 4 000-5 000 $m^3$/ha. año<br>» Se aplica de 2 a 6 $m^3$/ha | Estos usos requieren de un análisis de las características de los suelos donde se va a utilizar |
| **Tratamiento mediante proceso anaerobio intensivo: obtención de biogás** | 20 $m^3$ de biogás / $m^3$ de vinaza tratada | Este tratamiento reduce el 70% de la carga orgánica del efluente residual |
| **Obtención de levadura forrajera (Torula)** | 60 $m^3$ de vinaza / t de levadura seca | Este proceso reduce el 70% de la carga orgánica del efluente residual |
| **Concentración de vinazas** | Sistema al vacío<br>Sistema a presión | Este tratamiento tiene 2 formas de uso:<br>* Alimento animal (requiere de la desalinización de las vinazas, con su costo adicional)<br>* Se utiliza para la quema directa como combustible, necesitándose una caldera especial (alto contenido de cenizas) |
| **Recirculación y concentración de las vinazas** | Recirculación del 70% de las vinazas obtenidas en la producción del etanol | Se reduce la cantidad de vinaza resultante de la producción de etanol |
| **Compost o biodegradación aerobia** | Se aplica de 10 a 12 t de compost/ha | Se mezcla la vinaza con la cachaza para la producción del compost |

## CONCLUSIONES

- La producción de etanol, para ser usado en calidad de combustible automotor, se ha incrementado a nivel mundial por sus características de provenir de una fuente renovable y disminuir las emisiones contaminantes a la atmósfera.
- En su producción el etanol genera un residuo, la vinaza o mosto destilado que, por su cantidad y agresividad al ambiente, precisa ser sometido a sistemas de tratamiento y/o usado adecuadamente.
- Las diferentes opciones que se presentan permiten la valorización de la vinaza mediante su adecuado uso, tratamiento y la obtención de productos, lográndose así la sostenibilidad de estas producciones con el medio ambiente

## BIBLIOGRAFÍA

- Calero C. X. 2006. Programa de producción de alcohol carburante en la industria azucarera colombiana, *Taller Internacional sobre producción y usos del etanol, DIVER2006*, La Habana, Cuba.
- Cordovés, M. 2004. El etanol como combustible automotor. Revista Cubazucar. XXXIII(2):20-24.
- Cordovés, M. 2003. Aspectos ambientales y la agroindustria azucarera cañera. En *Proceedings of the 2003 Fourth International Seminar of Experts on the Treatment of Industrial Effluents and Residues*. C. Durán-de-Bazúa, L.I. Ramírez-Burgos, Eds. Pub. PIQAyQA, Facultad de Química, UNAM. Eón Editores. ISBN 970-32-0667-0. Pp. 33-37. México D.F. México.
- **Cordovés, M. 2001. Consideraciones ambientales sobre el uso del etanol como combustible. Presentada en el *III Taller Internacional sobre la producción de alcohol (TIPPAL ´01)*. Matanzas, Cuba**
- **Herryman, M., Cordovés, M. 2001. El uso del alcohol como combustible en transporte automotor para mejorar las condiciones ambientales del aire. Presentada en *V Congreso Regional AIDIS (Asociación Interamericana de Ingeniería Ambiental y Sanitaria), III Congreso Nacional AIDIS*. Santo Domingo, República Dominicana.**
- Obaya, M. C., y col. 2004. Tratamiento combinado de las vinazas de destilerías y residuales azucareros en reactores UASB. Revista Tecnología del agua, 249(Junio):78-85.
- Obaya, M.C., y col. 1988. Valor biofertilizante de los residuales de las destilerías de alcohol. Revista ICIDCA. Sobre los derivados de la caña de azúcar. XXII(2):18-22.
- Martínez, J.A. y col. 2006. Kinetic behavior of *C. utilis* NRRL Y-660 grown on distillery slops-molasses *Int Sugar J*. (in press).
- Saura G. 2006. Levadura torula, una alternativa al tratamiento de las vinazas de destilería. Presentada en *Taller Internacional sobre producción y usos del etanol, DIVER2006*. La Habana, Cuba.

*AQ-07*

**Recovery of strategic metallic elements of high commercial value from industrial effluents**

**Aplicación de membranas líquidas en la remoción y monitoreo de contaminantes orgánicos y metales de aguas y efluentes**

**Eduardo RODRÍGUEZ-DE-SAN-MIGUEL-GUERRERO**

Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitara, 04510 MéxicoD.F.

## RESUMEN

Como se refleja en la vasta investigación realizada en la década pasada, existe actualmente un ímpetu en el desarrollo de nuevas técnicas de separación creado por la necesidad de resolver problemas ambientales, ahorrar energía y optimizar los procesos industriales, particularmente para el tratamiento de aguas y efluentes. Los procesos de transporte difusivo de moléculas a través de membranas líquidas (ML) representan una alternativa atractiva y poderosa ante las técnicas de separación convencionales ya que combinan a la extracción, recobro y regeneración en un solo paso. Se espera que en el futuro próximo este tipo de membranas jueguen un papel líder en ciencia y tecnología, por lo que continuamente se realizan esfuerzos encaminados a su desarrollo y funcionamiento. La tecnología de membranas líquidas aplicada al tratamiento de aguas y a la resolución de problemas ambientales ofrece muchas ventajas sobre sus contrapartes clásicas. Pese a que sus aplicaciones a nivel industrial todavía no son completamente desarrolladas, varias plantas piloto testifican sobre su gran potencial. En este trabajo se presenta una panorámica sobre las técnicas de separación que involucran ML con énfasis en su uso para la remoción de contaminantes orgánicos y metales de aguas y efluentes. Se presentan los principios de operación, diversos montajes desarrollados, las características del transporte de solutos, así como ejemplos de las separaciones que se puede lograr con ellas. Finalmente también se describe su aplicación más reciente en dispositivos de monitoreo ambiental.

Palabras clave: Membranas líquidas, remoción, contaminantes orgánicos, metales, agua, efluentes

*AQ-08*

# Kinetic study for phenol biodegradation and intermediary metabolites production using adapted aerobic granules

# Estudio cinético de la biodegradación de fenol y la producción de metabolitos intermediarios por gránulos aerobios aclimatados

**Claudia I. CALVARIO-RIVERA (1), Violeta VALERA-DAMIÁN (1), Julio WAISSMAN-VILANOVA (2) y Gabriela VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ (1)**

(1) CIQ-UAEH, Pachuca Hgo., México. Tel: (771) 7172000 ext. 6501; Fax ext. 6502; calvario78@yahoo.com.mx
(2) CITIS-UAEH, Pachuca Hgo., México

## Abstract
The aerobic granules are microbial conglomerates representing a relatively new way of biological wastewater treatment. As these granules are more resistant towards inhibitory compounds than conventional mixed cultures (i.e., activated sludge), the main objective of this work was the study of the aerobic granules behavior during the biodegradation of phenol. In order to characterize the inhibition phenomenon, the kinetics of biodegradation of phenol by acclimated aerobic granules was studied at different phenol initial concentrations (40-1013 mg/L). It was observed that the specific rate of degradation was affected by the production and accumulation of intermediate metabolites, which are likely to control the overall biodegradation process.

Key Words: Phenol biodegradation, intermediary metabolites production, adapted aerobic granules

## Resumen
Los gránulos aerobios son agregados de microorganismos autoinmovilizados y representan una forma relativamente nueva de inmovilización celular desarrollada para el tratamiento biológico de aguas residuales, y es debido a la agregación microbiana que los gránulos poseen cierta resistencia contra las dificultades ocasionadas por la inhibición del sustrato. El principal objetivo de este trabajo fue estudiar el comportamiento de gránulos aerobios durante la biodegradación de fenol. Con la finalidad de caracterizar el fenómeno de inhibición, se estudió la cinética de biodegradación del fenol por parte de gránulos aerobios aclimatados, empleando para ello diferentes concentraciones iniciales (40-1013 mg/L). Se pudo observar que la velocidad específica de degradación se vio afectada por la producción y acumulación de metabolitos intermediarios.

Palabras clave: Biodegradación de fenol, metabolitos intermediarios, gránulos aerobios aclimatados

## Introducción
Los gránulos aerobios son agregados de microorganismos autoinmovilizados que representan una forma relativamente nueva de tratamiento biológico del agua. Hasta ahora, las investigaciones se

han enfocado en torno al desarrollo de gránulos aerobios en reactores discontinuos de alimentación secuenciada (*Sequencing Batch Reactor*, SBR) debido a su factibilidad y eficiencia para la remoción de residuos orgánicos biodegradables de aguas residuales municipales e industriales (Morgenroth *et al.,* 1997; Kwok *et al.,* 1998; Beun *et al.,* 1999; Tay *et al.,* 2001). Beun *et al.* (1999) utilizaron dicha tecnología en una columna de burbujeo, en la cual el agua residual es tratada en aerobiosis en un ciclo de pocas horas. La biomasa se encuentra en forma de gránulos, los cuales tienen una velocidad de sedimentación muy alta en comparación con la de los flóculos de lodos activados, ya que son más densos. Al comienzo de todos los ciclos se agrega agua residual al reactor, dando inicio a la aireación y a la conversión de la materia orgánica. Al final del ciclo, la aireación se apaga y los gránulos sedimentan en pocos minutos, mientras que el efluente clarificado es removido por la parte superior del reactor. Así, estos autores obtuvieron una alta concentración de biomasa y elevados porcentajes de remoción de materia orgánica en un solo reactor, utilizando un agua residual sintética. Morgenroth *et al*. (1997), utilizaron un sistema semejante pero a mayor escala para el tratamiento de melazas, obteniendo también buenos resultados. El crecimiento de los gránulos aerobios es un caso especial de desarrollo de biopelícula. De hecho, la granulación aerobia es completamente fundamental en biología, ya que la agregación puede definirse como la adhesión de células para formar una contigua y estable asociación multicelular bajo ciertas condiciones fisiológicas. Cada gránulo aerobio es una enorme metrópoli que contiene bacterias individuales, una matriz de exopolisacáridos y materia inorgánica adherida. Lo anterior les confiere cierta resistencia contra las dificultades inhibitorias asociadas a una elevada carga orgánica o a una relativamente alta concentración de ciertos compuestos tóxicos en las aguas residuales.

El fenol es un contaminante comúnmente encontrado en numerosas aguas residuales industriales, que puede ser tóxico para algunas especies acuáticas a concentraciones inferiores a 1 mg/L (Tay *et al*., 2004) y causa problemas de sabor y olor en el agua potable a concentraciones aún más reducidas. Por consiguiente, su remoción de las aguas residuales es de obvio interés. El tratamiento biológico del fenol es generalmente preferido si se compara con los tratamientos químicos o físicos, debido a su bajo costo y a la posibilidad de una mineralización completa. Sin embargo, se sabe que los sistemas de tratamiento biológico convencionales, tales como el proceso de lodos activados, son sensibles a altas velocidades de carga de fenol o bien a las fluctuaciones en la carga del mismo debido a la inhibición causada por la toxicidad de dicho compuesto (Watanabe *et al.,* 1999).

Para el caso de compuestos inhibitorios, se constata una disminución en la velocidad de degradación a elevadas concentraciones de los mismos. Así, la ecuación de Haldane-Andrews es la más utilizada para modelar la cinética de biodegradación del fenol, ya sea por cultivos puros (*Pseudomonas putida, Ralstonia eutropha*) o por lodos aclimatados (Vázquez-Rodríguez *et al*., 2005). Por lo tanto, el principal objetivo de este estudio fue evaluar la utilidad de los gránulos aerobios para la biodegradación de fenol, así como el efecto que puede causar la formación del principal metabolito intermediario, el semialdehído hidroximucónico (2-hmas), en la degradación del mismo a diferentes concentraciones de fenol.

**Materiales y métodos**

En la Figura 1 se muestra una representación esquemática de la instalación del reactor empleado, basada en el proceso de Beun *et al.* (1999). El reactor es de vidrio, tiene una altura de 147 cm y

un diámetro interno de 5.4 cm. Sus volúmenes nominal y de trabajo son 3.37 y 2.1 L, respectivamente. La alimentación y el retiro de agua se llevan a cabo mediante bombas peristálticas Masterflex operadas desde una computadora provista de una interfaz gráfica. Así mismo, cuenta con un medidor volumétrico de flujo de aire para dosificar la entrada de éste. El proceso se desarrolla a temperatura ambiente.

El inóculo consistió en el sobrenadante de lodos activados muestreados en el tanque de aireación de una planta de tratamiento de aguas residuales domésticas. La relación volumétrica de inoculación fue de 200 mL por 1.1 L de medio.

En la primera etapa del estudio, se empleó agua residual sintética para validar el método de granulación propuesto por Beun *et al.* (1999). Una vez obtenidos los gránulos, se repitió la operación añadiendo gradualmente fenol al sustrato original. Para los ensayos de adaptación de los gránulos a esta molécula tóxica, se adicionó fenol al medio a una concentración final de 100 mg/L (Tablas 1 y 2).

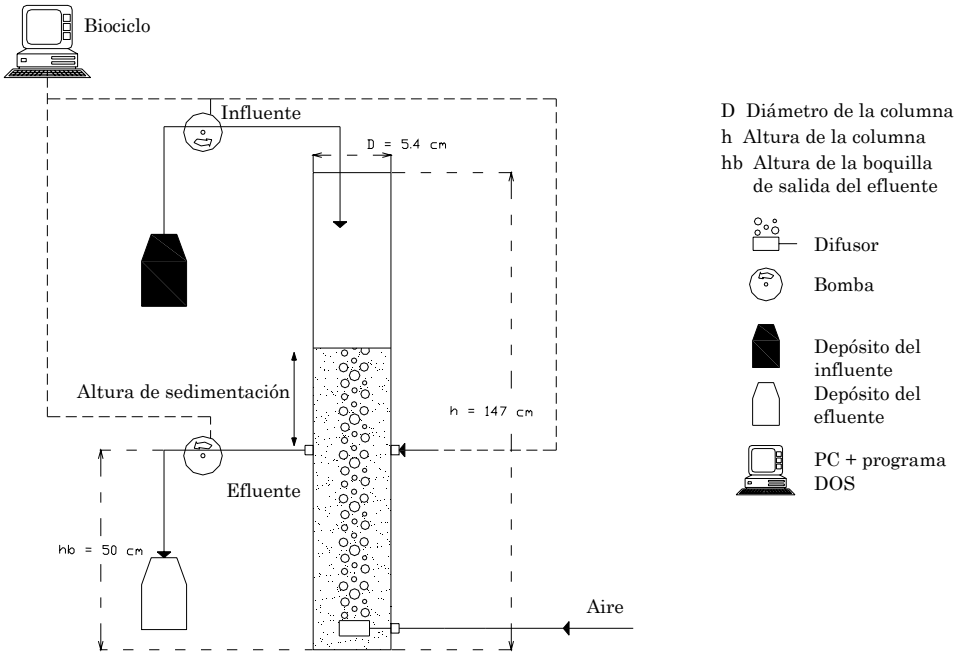



Figura 1. Representación esquemática del SBR granular

**Estudio cinético de la biodegradación de fenol en matraces agitados.** La cinética de biodegradación de fenol se estudió en matraces agitados en un baño de agua a 120 rpm y a una temperatura de 25 ºC colocando en cada uno de los matraces un volumen de 400 mL de agua residual sintética, empleando fenol como única fuente de carbono, además de un inóculo de biomasa granular (aproximadamente de 2 g). Las concentraciones de fenol estudiadas variaron entre 40 y 1013 mg/L. Las muestras obtenidas periódicamente se centrifugaron a 4000 rpm durante 10 min, para separar y eliminar la biomasa.

Tabla 1. Composición del agua residual sintética

| Compuesto | Concentración |
|---|---|
| Etanol | 0.40 g/L |
| $NH_4$ | 0.16 g/L |
| $K_2HPO_4$ | 0.58 g/L |
| $KH_2PO_4$ | 0.23 g/L |
| $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 0.09 g/L |
| $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ | 0.07 g/L |
| EDTA | 0.02 g/L |
| Solución de elementos traza | 1 mL/L |

Tabla 2. Composición de la solución de elementos traza

| Compuesto | Concentración |
|---|---|
| $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ | 1.50 g/L |
| $H_3BO_3$ | 0.15 g/L |
| $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | 0.03 g/L |
| KI | 0.03 g/L |
| $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ | 0.12 g/L |
| $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ | 0.06 g/L |
| $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ | 0.12g/L |
| $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ | 0.15 g/L |

**Métodos analíticos.** Los métodos analíticos principales del estudio se refieren a la concentración de DQO (demanda química de oxígeno), sólidos suspendidos totales (SST) para la cuantificación de la biomasa, la concentración de fenol y la determinación del metabolito intermediario (2-hmas). Las dos primeras técnicas se llevan a cabo según los métodos estándar de la APHA (1989; 5220.D y 2540.D, respectivamente). En cuanto a la concentración de fenol, ésta se determinó según el método establecido por Woolard e Irvine (1995), mientras que el análisis del 2-hmas se realizó colorimétricamente de acuerdo al protocolo establecido por Mörsen y Rehm (1989).

**Resultados y discusión**

**Cultivo y aclimatación de gránulos aerobios.** Después de 7 días de operación del reactor, se observaron los primeros gránulos. Los primeros gránulos observados tenían un diámetro promedio de 1 mm, una coloración amarillenta y se desintegraban fácilmente al tacto. Después de 40 días de cultivo a las mismas condiciones, se pudo observar que su estructura era más compacta, densa y resistente; además, la cantidad de biomasa se incrementó gradualmente en el reactor hasta alcanzar un estado estable, con un diámetro promedio de los gránulos mayor a 3 mm. Así mismo, se probaron dos cargas másicas distintas (1.59 y 2.45 Kg DQO/$m^3 \cdot d$), obteniéndose en promedio remociones del 77 y del 88%, respectivamente. El aumento en la carga másica incrementó también la velocidad específica de consumo de materia orgánica ($q_s$) de 24.7 a 53.5 mg DQO/gSST·h. Al adicionar fenol (100 mg/L) al medio de cultivo, se observó una adaptación casi inmediata de los gránulos, ya que la $q_s$ se mantuvo (53.7 mg DQO/gSST·h) y se registraron remociones de fenol del 100%.

**Cinética de degradación de fenol.** Una vez aclimatados los gránulos aerobios, se llevó a cabo el estudio cinético de biodegradación de fenol en matraces agitados, a diferentes concentraciones iniciales (40-1013 mg/L). Los gránulos cultivados mostraron una alta resistencia frente a la toxicidad del fenol, puesto que pudieron degradarlo incluso a concentraciones muy superiores a la que se aplicó durante el proceso de aclimatación. Para cada concentración inicial de fenol se calculó la velocidad inicial de degradación ($r_s$). Considerando la concentración de biomasa empleada, se obtuvieron los valores de las velocidades específicas de biodegradación, $q_s$, pudiendo observar que estos valores incrementaban cuando la concentración de fenol se

encontraba entre 40 y 205 mg/L. A concentraciones mayores de fenol se constató una disminución de esta velocidad. Dado que la relación observada entre $q_s$ y la concentración inicial de fenol (S) es de tipo Haldane-Andrews, los datos se ajustaron a un modelo con la forma de la Ecuación 1.

$$q_S = q_S max \frac{S}{S + K_S + \frac{S^n}{K_i}} \quad (1)$$

donde $q_s$ max es la velocidad específica máxima de degradación, $K_s$ es la constante de Monod y $K_i$ y n son constantes de Haldane.

Los valores encontrados mediante un método de búsqueda directa (Hooke y Jeeves, 1961) fueron: $q_s$ max = 25.67 mg/g·h, $K_s$ = 77.553 mg/L, $K_i$ = 738.614 mg/L y n = 2.276. Como se muestra en la Figura 3, el modelo se ajusta adecuadamente a los datos experimentales obtenidos.

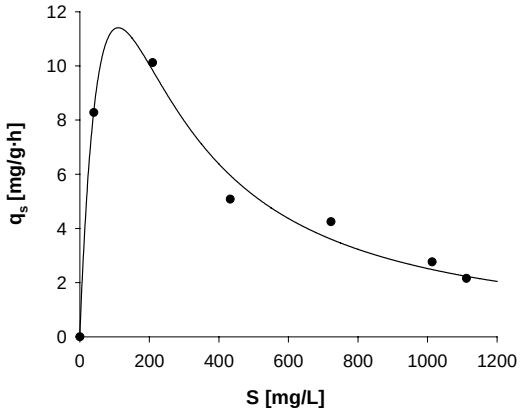
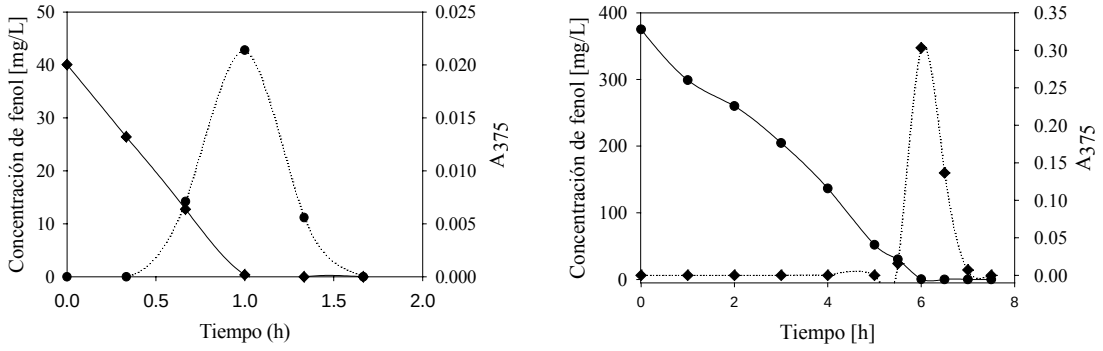



Figura 3. Ajuste de un modelo de Haldane a la cinética de degradación de fenol por gránulos aerobios

Wang y Loh (1999), reportaron que la ruptura del anillo aromático del fenol por la vía *meta* se encuentra acompañada de la acumulación de un metabolito intermediario, el semialdehído ácido 2-hidroximucónico (2-HMAS), cuya producción está en función de la concentración inicial de fenol. Estos autores propusieron también un modelo matemático basado en la ecuación de Haldane-Andrews donde se consideró el efecto inhibitorio causado por la producción y acumulación de metabolitos intermediarios tales como el 2-HMAS. El modelo propuesto se ajustó de manera adecuada a la biodegradación de fenol por parte de *Pseudomonas putida* en un cultivo discontinuo para concentraciones de fenol en el rango de 25 a 800 mg/L. En las Figura 4 se muestran algunas de las cinéticas obtenidas. Se observa que la degradación del fenol por parte del consorcio microbiano empleado está acompañada de la formación del intermediario (probablemente 2-HMAS), cuya concentración alcanza un máximo cuando el fenol se agota. Además, la velocidad de consumo de fenol disminuye cuando el metabolito intermediario comienza a presentarse, lo cual es función de la concentración inicial de fenol utilizada.




A B

Figura 4. Degradación de fenol y evolución del metabolito intermediario a distintas concentraciones iniciales de fenol: (A) 40; (B) 375 mg/L

## Conclusiones

Se ha mostrado que es posible la formación de gránulos aerobios en un reactor tipo SBR. Debido al corto tiempo de sedimentación que caracteriza a los reactores de granulación aerobia, puede utilizarse una gran parte del ciclo en la degradación de materia orgánica.

La capacidad de los gránulos aerobios para tolerar y degradar concentraciones relativamente altas de fenol se debe a la agregación microbiana, ya que confiere a las bacterias la capacidad de resistir altas concentraciones de sustratos inhibitorios, los cuales podrían ser tóxicos para cultivos de células individuales en suspensión.

Se observó que los gránulos conservaron la capacidad para degradar fenol aún a concentraciones del orden de 1013 mg/L. No obstante, la velocidad específica de degradación de fenol ($q_s$) por parte de gránulos aerobios se relaciona con la concentración inicial de fenol, ya que cuanto mayor es dicha concentración, la producción y acumulación de metabolitos intermediarios también se incrementa. Así, la producción y acumulación de metabolitos intermediarios parece controlar la cinética de biodegradación de fenol, lo que deberá confirmarse en estudios posteriores.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado para este proyecto por parte de CONACYT (SEP-2003-C02-45394) y PROMEP.

## Referencias

APHA. 1989. American Public Health Association. Standard methods for the examination of water, 17th Edition, Baltimore. EEUUA.

Beun, J.J., Hendricks, A., van Loosdrecht, M.C.M., Morgenroth, E., Wilderer, P.A., Heijnen, J.J. 1999. Aerobic Granulation in a Sequencing Batch Reactor. Water Res. *33*(10), 2283-2290.

Hooke, R., Jeeves, T.A. 1961. Direct search solution of numerical and statistical problems. *J Assoc Comp Machinery*. 8: 212-229.

Kwok, W.K., Picioreanu, C., Ong, S.L., van Loosdrecht, M.C.M., Ng, W.J., Heijnen, J.J. 1998. Influence of biomass production and detachment forces on biofilm structures in a biofilm airlift suspension reactor. *Biotechnol. Bioeng.* 58: 400–407.

Morgenroth, E., Sherden, T., Van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., Wilderer, P. A. 1997. Aerobic granular sludge in a sequencing batch reactor. *Water Res.* 31(12): 3191-3194.

Mörsen, A., REM, H. 1989. Degradation of phenol by a defined mixed culture immobilized by adsorption on activated carbon and sintered glass. *Appl Microbiol Biotechnol* 33, 206-212.

Tay, J.H., Liu, Q.S., Liu, Y. 2001. Microscopic observation of aerobic granulation in sequential aerobic sludge blanket reactor. *J. Appl. Microbiol.* 91: 168-175.

Tay, J.H., Jiang, H.L., Tay, S.T.-L. 2004. Aerobically grown microbial granules for phenol biodegradation. *Civil Eng. Res.* 54-55.

Vázquez-Rodríguez, G., Ben Youssef, C., Waissman-Vilanova, J. 2006. Two-step modeling of the biodegradation of phenol by an acclimated activated sludge. *Chem. Eng. J. 117*: 245-252.

Wang, S.J., Loh, K. C. 1999. Modeling the role of metabolic intermediates in kinetics of phenol biodegradation. Enzyme Microb. Technol. *25,* 177-184

Watanabe, K., Teramoto, M., Harayama, S. 1999. An outbreak of nonflocculation catabolic populations caused the breakdown of a phenol-digesting activated sludge process. *Appl Environ Microbiol.* 65: 2813–2819.

Woolard, C.R., Irvine, R.L. 1995. Treatment of hypersaline wastewater in the sequencing batch reactor. *Water Res.* 29(4): 1159-1168.

*AQ-09*

# Aerobic treatment at lab scale of tequila vinasses anaerobically pre-treated: reduction of pollution parameters

# Tratamiento aerobio a nivel laboratorio de vinazas tequileras pre-tratadas anaerobiamente: reducción de parámetros de contaminación

**Salvador A. SÁNCHEZ-TOVAR, María del Refugio GONZÁLEZ-SANDOVAL-DE-SÁNCHEZ-TOVAR, Carmen DURÁN-DE-BAZÚA**

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Grupo de Desarrollo de Tecnologías más Limpias, Departamentos de Ingeniería Química y de Alimentos y Biotecnología
04510 México D.F. Tel/Fax (+52-5) 606-0648, 606-8903, e-mail: mcduran@servidor.unam.mx

**Resumen**
El presente estudio pretendió simular a nivel piloto el tratamiento aerobio de vinazas tequileras (previamente tratadas anaerobiamente) en un reactor por lotes de 20 litros sin que disminuyera la concentración de oxígeno por debajo de los 2.0 g $L^{-1}$ y a una relación alimento biomasa 0.002 y sin que el volumen de lodos se disminuyera en menos de 200 mL $L^{-1}$. La corrida se prolongó durante 40 días. Al final se observó que la demanda química de oxígeno se había removido en más del 90% de 7,000-9,000 mg $L^{-1}$a 700-800 mg $L^{-1}$ Los sólidos suspendidos totales se reducen también en un 90% (4.0-4.5 a 0.5-70 g $L^{-1}$). El nitrógeno y el fósforo, lo mismo que la alcalinidad, se reducen en más de un 50%. El color se reduce de 12000 unidades Pt-Co a 5300; sin embargo, todavía es muy alto, posiblemente debido a la gran cantidad de compuestos caramelizados y compuestos húmicos presentes no biodegradables. Se comprueba que el tratamiento aerobio de este tipo de residuos líquidos es adecuado pero no es suficiente por lo que deben investigarse otros tipos de postratamiento.

**Palabras clave**
Tequila, vinaza, agua residual, tratamiento aerobio, tratamiento anaerobio

## Antecedentes

En el proceso de producción de tequila se generan aguas residuales conocidas como las vinazas, las cuales tienen un alto contenido de materia orgánica, fumatos, ácidos húmicos y sales minerales presenta un pH de 3.5 a 4-5 y s descargan entre temperaturas de 85 y 90°C; ya que para elaborar un litro de tequila se desechan de 7 a 10 litros de aguas residuales tipo vinaza. En la actualidad la producción de tequila en México es de 70 millones de litros anuales. Si un litro de vinaza presenta una demanda química de oxígeno de 66,000 mg DQO $L^{-1}$, se tendrían casi 5000 toneladas de DQO por año y 490,000 a 700,000 metros cúbicos de vinaza al año. Estas aguas se emplean en riego de sembradío; sin embargo, producen a la larga intoxicación del suelo si las características de éste no son las adecuadas (Bautista-Zúñiga, 2000a,b). Las vinazas de destilería son los residuales de mayor agresividad y carga orgánica que genera la industria azucarera, vinícola y, en el caso de México, la tequilera. En su conjunto, se producen en una proporción de 12 a 15 L por cada litro de alcohol producido y su composición es de 60 000 a 150 000 mg DQO

$L^{-1}$, casi mil veces mayor que la permitida por la normatividad. La solución de esta problemática debe apoyarse fundamentalmente en medidas para la reducción del volumen y agresividad de los mostos y alternativas de aprovechamiento como: Utilización del biogás, recirculación de un porcentaje de vinaza a la fermentación, la producción de fertilizante orgánico y la obtención de proteína celular, concentrándola para alimento animal. Se ha determinado, sin embargo, que no hay respuestas sencillas para una solución técnica y económicamente adecuada en el problema de la vinaza tequilera (Álvarez, 1996). El peligro del vertimiento indiscriminado no está solamente en su efecto económico directo por el costo que representan las aguas de suministro (que en México son un insumo barato), sino en su efecto indirecto, ya que cuando se contaminan las aguas superficiales y subterráneas, surge una amenaza de alcance impredecible para la salud de la población (empleados y obreros de la propia industria, generalmente), así como trastornos de la producción en la agricultura y la propia economía del agua (Álvarez, 1996; Durán-de-Bazúa y col., 1998, Zámano-Pérez y col., 1991). En caso de que no se considere el procesamiento de la vinaza para su recuperación y venta de productos derivados, el tratamiento para el control de la contaminación de la vinaza repercutirá en el precio del alcohol anhidro o del 96% por su elevado costo (Ilangovan y Lineiro, 1997). Las vinazas tequileras pueden ser también la materia prima para otros procesos fermentativos como la producción de proteínas, por su contenido de vitaminas del complejo B, trazas de elementos como Co, Ni, , Mn, Mg, Cu, Fe, aminoácidos libres, ácido carbónico, mono y disacáridos, D-glucosa, D-fructosa, y sacarosa, nitrógeno, ácidos orgánicos, K, Na y otros; es decir, que la práctica actual de vertimiento de las vinazas es, además de contraria a la protección del medio ambiente, antieconómica. Un enfoque adecuado de este problema pasa por la búsqueda de nuevas vías de utilización de este rico producto (Ilangovan y Briones, 1997).

**Materiales y métodos**

Se utilizaron vinazas del efluente de un reactor anaerobio tipo chino de una cooperativa tequilera de Jalisco, México, las cuales fueron tratadas a nivel piloto en un reactor de lodos activados de 20 litros con cinco aireadores y un sistema de clarificación cónico, diseñado por la metodología tradicional (Adams y Eckenfelder, 1981; Metcalf y Eddy, 1991). La Figura 1 presenta un diagrama del sistema empleado.

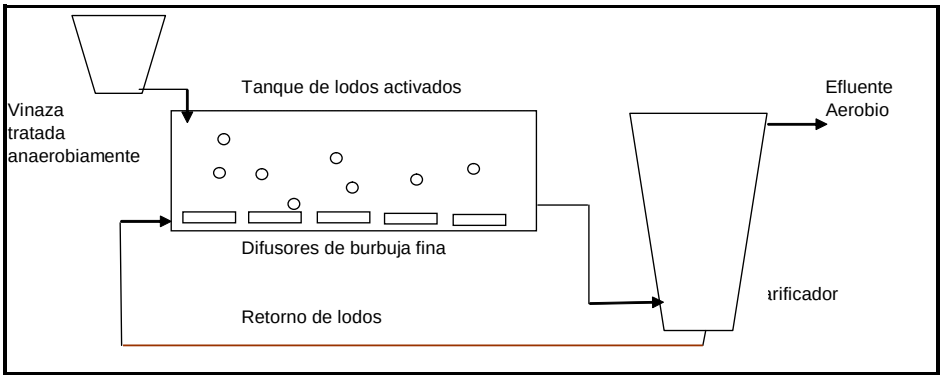



Figura 1.Reactor piloto aerobio de cinco difusores

Además, se llevaron a cabo durante 30 días los siguientes controles:

- Demanda química de oxigeno, DQO (mg $l^{-1}$)
- Sólidos Suspendidos Totales, SST (mg $l^{-1}$)
- Potencial de hidrógeno, pH
- Conductividad
- Color (U. Pt-Co)
- Nitrógeno NTK, (mg $l^{-1}$)
- Fósforo (mg $l^{-1}$)
- Alcalinidad (mg $l^{-1}$)
- A/M (F/M, Feed / Mass, por sus siglas en inglés)

siguiendo las metodologías estándar (APHA-AWWA-WPCF, 2001).

Las condiciones de operación fueron las siguientes: Flujo: 2.0 L $d^{-1}$; aireación, 12.0 L $min^{-1}$; recirculación de lodos, 95%.

**Resultados y discusión**

El promedio de los resultados del presente estudio se concentra en la Tabla 1. Se observó que la demanda química de oxígeno se había removido en más del 90%, de 7,000-9,000 a 700-800 m mg $L^{-1}$. Los sólidos suspendidos totales se reducen también en un 90% (4.0-4.5 a 0.5-70 g $L^{-1}$). El nitrógeno y el fósforo, lo mismo que la alcalinidad, se reducen en más de un 50%. El color se reduce de 12000 a 5300 unidades Pt-Co; sin embargo, todavía es muy alto, posiblemente debido a la gran cantidad de compuestos caramelizados y compuestos húmicos presentes no biodegradables. La Figura 2 muestra la evolución de la DQO versus el tiempo en semanas, la cual aumenta y tiende a estabilizarse. Un comportamiento semejante ocurre con el pH y los sólidos suspendidos totales que se muestran en las Figuras 3 y 4, respectivamente.

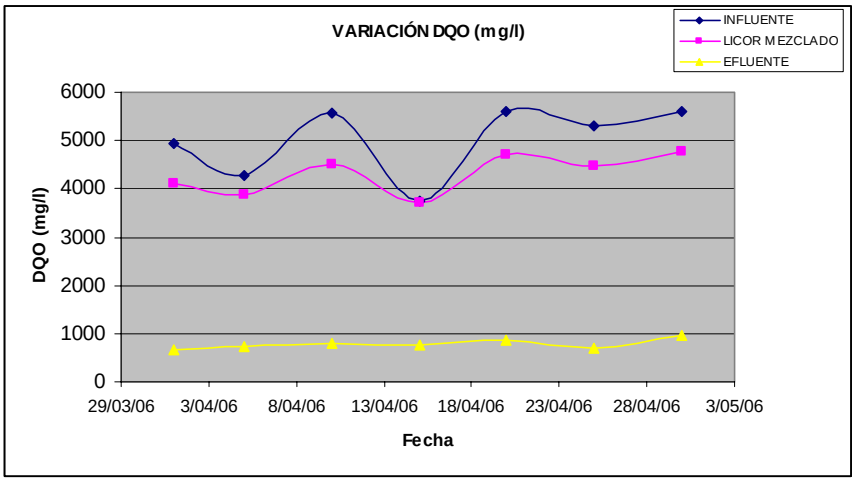



**Figura 2. Variación de la demanda química de oxígeno DQO (mg $L^{1}$)**

Tabla 1. Promedio de los datos experimentales

| **PARÁMETRO** | **Influente** | **Valor** | **Licor mezclado** | **Valor** | **Efluente** | **Valor** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Demanda Química de oxígeno (mg $L^{-1}$) | DQO TOTAL **So** | 7000-9000 | DQO TOTAL (mg $L^{-1}$) | 6000-7000 | DQO TOTAL (mg $L^{-1}$) | 550-750 |
| Demanda Química de oxígeno(mg $L^{-1}$) | DQO SOLUBLE | 4000-5000 | DQO SOLUBLE **Se** | 3700-4500 | DQO SOLUBLE | 450-500 |
| Sólidos totales (mg $L^{-1}$) | ST | 4.5-6 | ST | 3.5-4.5 | ST | 0.7-1.1 |
| Sólidos suspendidos totales (mg $L^{-1}$) | SST | 2-4.5 | SST **XVt** | 2.5-4.5 | SST | 0.5-0.7 |
| Nitrógeno total (mg $L^{-1}$) | | 180-220 | | No se midió | | 50-60 |
| Fósforo (mg $L^{-1}$) | | 60-70 | | No se midió | | 10-20 |
| Alcalinidad (mg $L^{-1}$) | | 40-70 | | No se midió | | 20-40 |
| Color (u. Pt-Co) | | 10000-12000 | | 9000-10000 | | 4500-5000 |
| Flujo (L $d^{-1}$) | Qo | 2 | QLM | 2 | Qef | 2 |
| Potencial Hidrógeno | pH | 7.2 | pH | 8.6 | pH | 9.01 |
| Temperatura °C | Temp. | 24 | Temp. | 25 | Temp. | 25 |
| Conductividad, mV | | -50 | | -84 | | -90 |
| Conductividad, µs | | 4.98 | | 3701 | | 3606 |
| Conductancia, µs | Cond. | 4.98 | Cond. | 3650 | Cond. | 3189 |
| Salinidad | Sal ppt. | 2.7 | Sal ppt. | 1.8 | Sal ppt. | 1.9 |
| Alimentación ("Feed"/ "Mass"), ($d^{-1}$) | F/M | 0.14-0.16 | | No se midió | | No se midió |
| Tiempo de residencia hidráulico, d | | 10 | Th (día) = V/Qo | 10 | | 10 |
| Volumen del reactor, L | | 20 | V | 20 | | 20 |
| Edad de los lodos, $d^{-1}$. | | 40 | | No se midió | | No se midió |
| Volumen de lodos, (mL $L^{-1}$) | | No se midió | Xv | 200 | | No se midió |

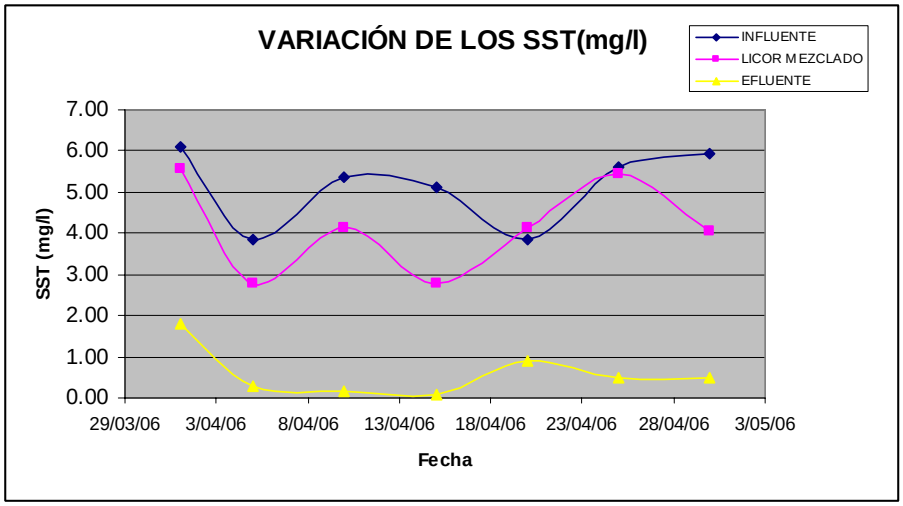



**Figura 3. Variación los sólidos suspendidos totales SST (mg $L^{-1}$)**

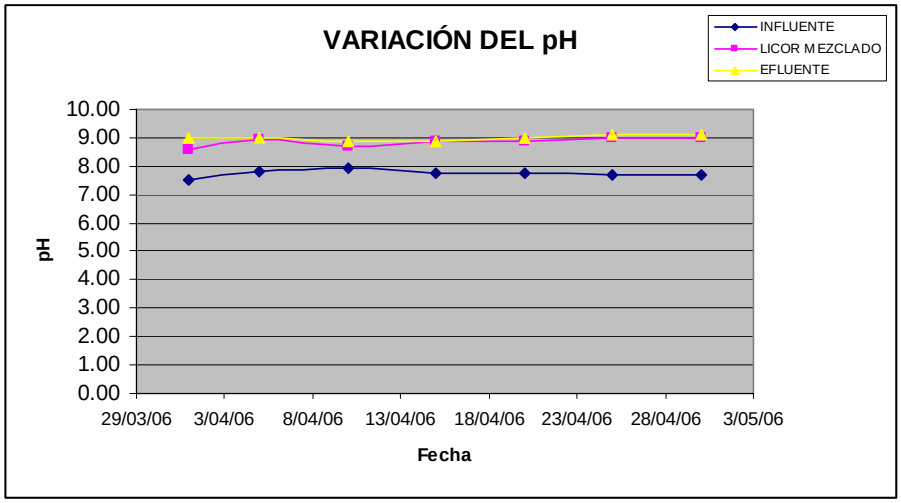



**Figura 4. Variación del pH**

## Conclusión

Se comprueba que mediante el tratamiento aerobio de este tipo de residuos líquidos se eliminan en forma importante los contaminantes usados como parámetros de seguimiento de los sistemas; sin embargo, el remanente todavía es muy alto, posiblemente debido a la gran cantidad de compuestos caramelizados y compuestos húmicos presentes no biodegradables. Por ello, deben investigarse otro tipo de postratamientos, quizás de tipo fisicoquímico para lograr eliminar estos compuestos no biodegradables o utilizarlas como mejoradores o enmiendas de suelos pobres (Bautista-Zúñiga, 2000a,b).

**Bibliografía**

Adams, C.D., Eckenfelder, W. 1981. Development of design of operational criteria for wastewater treatment. Environ Press. Nueva York, NY. EEUUA.

Álvarez, A.E. 1996. Tratamiento anaerobio de vinazas tequileras en un reactor de lecho de lodos y flujo ascendente. Tesis Profesional. UNAM, Facultad de Química. México D.F. México.

APHA-AWWA-WPCF. 2001. Standard methods for the examination of water and wastewater. 18a. ed. American Public Health Assn., American Water Works Assn., Water Poll. Control Federation, Washington, D.C. EEUUA.

Bautista-Zúñiga, F., Durán-de-Bazúa, C., Lozano, R. 2000a. Cambios químicos en el suelo por aplicación de materia orgánica soluble tipo vinazas. ***Rev. Int. Contam. Ambient.,*** **16**(3):89-101.

Bautista-Zúñiga, F., Durán-de-Bazúa, C., Reyna-Trujillo, T., Villers-Ruiz, L. 2000b. Agroindustrial organic residues: Handling options in canesugar processing plants. ***Sugar y Azúcar***, 95(9):32-45.

Durán de Bazúa, C., Medellin, P., Noyola, A., Poggi-Varaldo, H., Zedillo, L.E. 1998. Caracterización de vinazas y su degradación en un sistema combinado de tres reactores anaerobios y un reactor aerobio **.** ***Tecnol, Ciencia Ed. (IMIQ). 3***(2):33-43.

Ilangovan, K., Lineiro, J. 1997. Treatment of tequila distillery wastewater using anaerobic systems. Proc. 8th Conf. of Anaerobic Digestion. AD-97(3):276-279.

Ilangovan. K., Briones, R. 1997. Decolorization of textile and distillery wastewater using anaerobic processes. Proc. 8th Conf. of Anaerobic Digestion, AD-97(3):424-427.

Metcalf and Eddy. 1991. Wastewater engineering treatment, disposal, and reuse. Mc Graw Hill.3a. ed. Nueva York, NY. EEUUA.

Zámano-Pérez, A.H., Zedillo-Ponce-de-León, L.E., Durán-Domínguez-de-Bazúa, C. 1991. Tratamiento biológico de aguas residuales de la industria alcoholera a partir de melazas de caña de azúcar. Informe técnico de trabajo VIN-01-90. Pub. Facultad de Química, UNAM. 100 pags. México D.F. México.

*AQ-10*

# Wastewaters treatment: An opportunity source / Tratamiento de aguas residuales: Una fuente de oportunidades

**María-del-Carmen DURÁN-DOMÍNGUEZ-DE-BAZÚA**

Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México
Program for Environmental Chemical Engineering and Chemistry
Faculty of Chemistry, National Autonomous University of Mexico

## Abstract

Wastewater treatment is an unlimited area of opportunities. Any wastewater treatment system is based on the transformation and separation of the wastewaters pollutants. These pollutants chemical and biochemical conversion processes are carried out using chemical reagents, enzymes, or whole living organisms. Units operations and reagents must be selected so that the resulting products have an intrinsic value for its reutilization or revaluation or that they can be stabilized and disposed of without any problems or with less problems than the wastewaters themselves. Some examples are given for biochemical and chemical systems applied to some industrial and sanitary branches, concentrating in the opportunity areas and potential benefits associated with the use of the products generated with the transformation of the residues present in the wastewaters. Among the first ones, biodiscs reactors use, as well as UASB reactors and artificial wetlands, are described focusing on the production of protein rich microbial biomass for aquacultural species, methane rich biogas as a source of energy, and useful hydrophytes vegetal biomass. Its applications for the food industry, agroindustry, and sanitary wastewaters are shown. For the chemical treatment examples, photocatalytic reactors using titania or iron salts, useful for treating stormwaters or run off water contaminated with pesticides, as well as detergents pretreatment in WWT plants, are presented. Finally, some cases of selective precipitation of metals in WW from automotive painting plants and from mine tailings in order to recover not only the metals but also the process water to reuse it again. Ingenuity and creativity may give unlimited solutions to used and polluted waters treatment obtaining valuable products from the applied treatments.

**Key Words**: Biochemical treatments, aerobic, anaerobic, chemical treatments, photocatalysis, metals precipitation.

## Introduction

Wastewater treatment, WWT, is an area of unlimited opportunities. Our planet Earth urgently requires that this subject is focused in an intelligent and responsible manner since wastewaters are dumped without any treatment to receiving bodies in the whole world and, especially, in emerging economies countries.

Any WWT is based on the transformation and separation of the pollutants present in the wastewaters (Figure 1). These chemical and/or biochemical pollutants conversions in order to separate them more easily from WW can be carried out using chemical reagents, enzymes, or whole living organisms. Obviously, the processes and reagents must be chosen in such a way that the resulting products of these required unit operations possess an intrinsic value for its reutilization or revaluation or that they may be stabilized and disposed of without major problems than those created by the WW themselves.

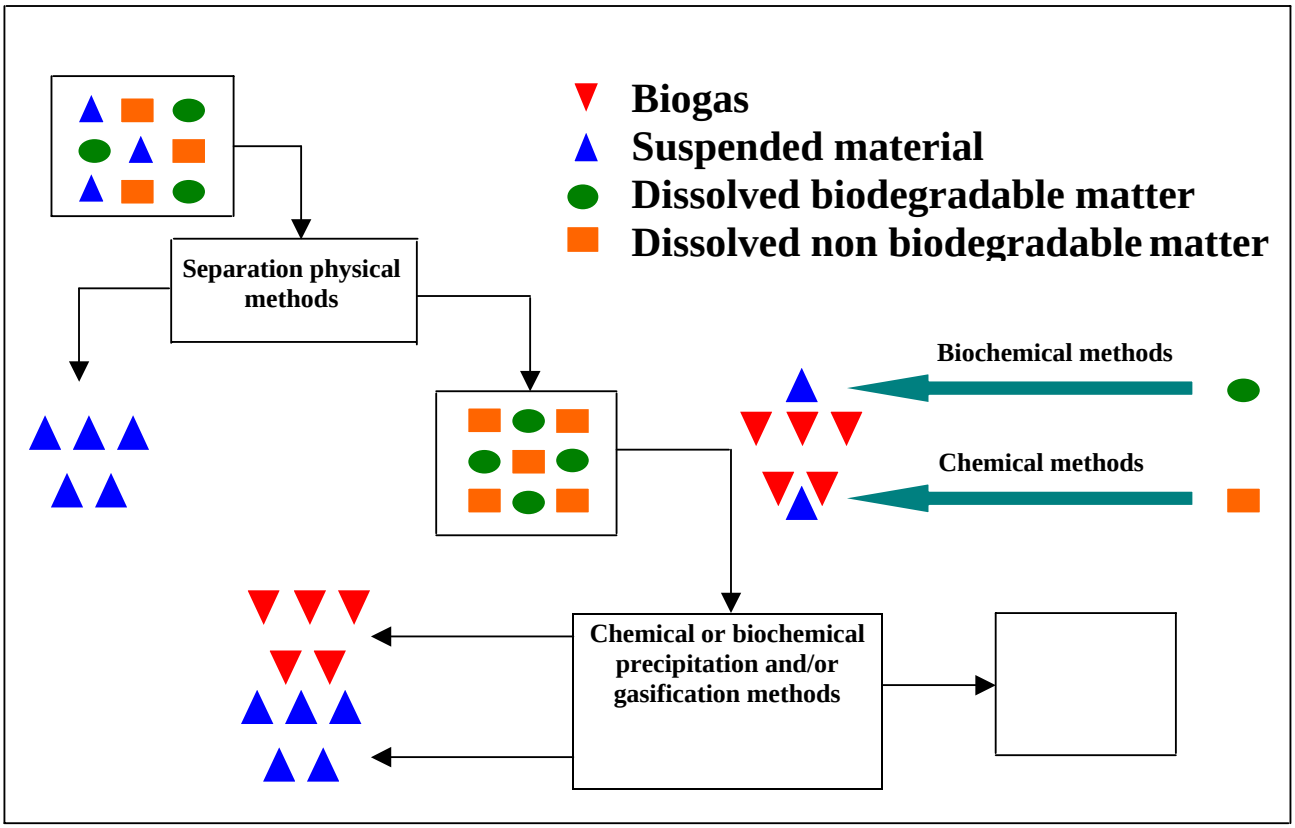



Fig. 1. **Schematic diagram for the strategy of wastewaters depuration**

Reactors where these chemical and/or biochemical transformations are carried out may be perfectly mixed or piston flow. Piston flow reactors are more efficient since they are conceptualized as a series of perfectly mixed reactors. Another important aspect is that chemical reactions and transfer phenomena (mass, heat, and momentum) are conducted in a more efficient manner when the catalytic and transfer areas are higher. This means that biochemical systems known as biofilm reactors are more efficient than the flocculated ones, and the same can be applicable to chemical transformation processes.

In this presentation some examples will be given for biochemical and chemical systems applied to some industrial and sanitary installations, in order to point out the opportunity areas and the benefits associated to the use of the generated products after the transformation of the wastewater pollutants.

## Biochemical Systems

### *Piston Flow Aerobic Biofilm Systems*

Aerobic reactors have the huge advantage of transforming pollutants into protein-rich microbial biomass that can be digested by aquacultural species (Durán-Domínguez et al., 1991). This transformation and further use gives an intrinsic value to the products of this treatment when no toxic or pathogenic substances are present in the WW. Therefore, a perfect application of these aerobic systems is to treat food and agroindustrial WW that have not been mixed with sanitary effluents. Sugarcane or sugar beet industries, fruit nectars and juices plants, grains processing installations (wheat, maize, etc.), may use compact reactors such as those with biodiscs. Sanitary WW that have been properly segregated can be sent to similar reactors. Aftewards, pathogens from primary and secondary sludges and from treated wastewater must be eliminated, since aerobic treatment does not get rid of them. The sanitization can be performed by chemical treatments using photochemical oxidants preferently supporting catalysts in active films, avoiding the separation process required. These oxidation processes are in general safer than chlorine or chlorinated products used to disinfect.

### *Piston Flow Anaerobic Biofilm Systems*

Anaerobic reactors, in spite of the very low reaction velocities when compared to aerobic systems, the enormous advantage of transforming polluting carbon compounds into methane-rich biogas. This biogas can be used to give energy to the anaerobic system itself, if the WW are not hot enough to operate the anaerobic system at mesophillic or even thermophillic conditions, since these reactors are more effective when operated at temperatures higher than 30 to 35ºC. A classic example is the treatment of whitewaters from the recycled paper industry (Brindis-Olvera et al., 1993). Systems where there is a net energy provision through biogas are those when there is no need to preheat the influent, as for distillation towers vinasses that come around 60ºC to treatment (Durán et al., 1994; Durán-de-Bazúa et al., 1991).

### *Sequenced systems (anaerobic-aerobic reactors)*

It has been found that when the systems operate in a sequenced form, either first aerobic and then anaerobic or viceversa, they can eliminate many other pollutants such as “problem” compounds, like nitrogen and other key contaminants. Nature has given us this type of systems in wetlands and we applied them as artificial wetlands, that have the good qualities of natural systems but that can be more effective when properly designed, reducing its surface area per unit mass of removed pollutants (Durán-de-Bazúa et al., 2006). An example is the nitrogen elimination in its different chemical forms (Rodríguez-Monroy and Durán-de-Bazúa, 2006) or the removal of pathogens, such as salmonella or shigella, or even helminths eggs (Durán-de-Bazúa et al., 2003; Guzmán and Durán-de-Bazúa, 2004; Soto-Esquivel et al., 2004).

## Chemical Systems

### *Photocatalytic Systems*

An excellent example to prove the goodness of chemical systems to treat WW are those that take advantage of the energy given by Nature, sunlight, namely the photocatalytic systems. When appropriately incorporated, xenobiotic compounds such as pesticides in run off water from cultivated fields from rain or irrigation water, can be eliminated. Non or low biodegradable detergents or pollutants from the chemical industry can be also decomposed (Menéndez-Flores et al., 2004; Ríos-Enríquez et al., 2002). An interesting case is floriculture where, through artificial ponds using titania or iron salts, polluted waters can be treated during the daytime, and “stored”

during the nighttime to continue the chemical decomposition processes, and then be reused or safely sent to receiving bodies. The same can be applied to detergents within WWT plants, leaving the foams in titania "painted" ponds to be decomposed and then, the resulting WW are mixed with the influent of the plant following the biological operations to finish its degradation. Chemical industry effluents containing toxic substances can be photocatalytically treated with solar concentrators during the daytime and with Hg lamps during the night if its generation is continuous or treating them intermittently in the highest solar irradiation hours (Ríos-Enríquez et al., 2004).

***Selective precipitation systems***

Wastewaters containing potentially valuable metals (automotive paints WW from preparation tanks rinsing or from metals concentration by flotation) can be separated by selective precipitation through chemical changes provoked by *ex-profeso* reagents or through biochemical changes. Recovered metals can be again separated and reused. In the first case, taking the example of the WW from preparation tanks and reactors rinsing where automobile metallic paints are produced, the separation unit operation by selective precipitation using *ad hoc* anions to recover metals in the desirable chemical forms allows not only to save water and to treat WW more efficiently but to recover and reuse the metals (Núñez et al., 1996). In the second case, mining tails can be thickened to recover most of the water accompanying the "waste" mineral, leaving it ready for future recovery processes in the *jales* dams. Recovered water with some of the metals dissolved, mainly as sulfates, can be sent to anaerobic systems where with the addition of carbon unexpensive sources are transformed again in sulfides, and can re-enter to the selective flotation process a second time for its separation (Durán-de-Bazúa et al., 2006).

## Conclusions

These examples show that wastewater treatment systems are, in fact, new recovery processes of valuable products that can be recycled within the same plant or system that produced them or send them to other processes where they can be useful.

This holistic conception of the water utilization systems should be the strategy to be applied in the use of any raw material in order to give it its fair and just value, and to consider it as a non renewable resource, as everything that is within the planet Earth. Only this approach can conceptualize the use of all materials in an intelligent and creative manner, being water the most valuable one.

## Acknowledgments

The author wants to acknowledge to all students and PECEC and external coworkers their valuable support, because thanks to this concerted effort during more than three decades it has been possible to create an environmental consciousness in all spheres of the society and to propose creative and intelligent solutions to the problems generated while looking for better living conditions for all the inhabitants of this planet.

# Tratamiento de aguas residuales: Una fuente de oportunidades

## Resumen

El tratamiento de las aguas residuales es un área de oportunidades sin límites. Cualquier sistema de tratamiento se basa en la transformación y separación de los contaminantes del agua residual. Estos procesos de conversión química y/o bioquímica de los contaminantes para poder separarlos mejor del agua residual pueden ser realizados por reactivos químicos, enzimas u organismos vivos completos. Las operaciones unitarias y los reactivos deben seleccionarse para que los productos resultantes tengan un valor intrínseco para su reutilización o revalorización o que puedan ser estabilizados y dispuestos sin problemas mayores que los de la propia agua residual. Se dan algunos ejemplos de los sistemas bioquímicos y químicos aplicados a algunos giros industriales y sanitarios, con objeto de señalar las áreas de oportunidad y los posibles beneficios asociados al uso de los productos generados por la transformación de los residuos presentes en las aguas residuales. Entre los primeros destacan el uso de reactores de biodiscos, de lecho de lodos de flujo ascendente y de humedales artificiales para obtener biomasas microbianas ricas en proteína "unicelular" para especies acuícolas, biogás rico en metano como fuente de energía y biomasa vegetal útil de hidrófitas, usándolas para industrias alimentarias, agroindustrias y aguas sanitarias. En el caso de los sistemas químicos se mencionan los reactores fotocatalíticos que usan reactivos de titania o de sales de hierro, útiles para tratar aguas de escorrentías contaminadas con plaguicidas, así como detergentes en plantas de tratamiento de aguas residuales. Por último, se mencionan algunos ejemplos de precipitación selectiva de metales de plantas de pinturas automotivas y de jales mineros para recuperar tanto los metales como para poder recircular el agua a proceso. El ingenio y la creatividad pueden dar soluciones ilimitadas a la depuración de las aguas usadas y contaminadas obteniendo productos valiosos de los tratamientos aplicados.

**Palabras clave**: Tratamientos bioquímicos, aerobios, anaerobios, tratamientos químicos, fotocatálisis, precipitación de metales

## Introducción

El tratamiento de las aguas residuales es un área de oportunidades sin límites. Nuestro Planeta Tierra requiere urgentemente que este tema se vea de manera inteligente y responsable ya que las aguas residuales se vierten sin ningún tratamiento a los cuerpos receptores en todo el mundo pero, especialmente, en los países con economías emergentes.

Cualquier sistema de tratamiento se basa en la transformación y separación de los contaminantes del agua residual (Figura 1). Estos procesos de conversión química y/o bioquímica de los contaminantes para poder separarlos mejor del agua residual pueden ser realizados por reactivos químicos, enzimas u organismos completos. Naturalmente, deben seleccionarse para que los productos resultantes de las operaciones unitarias requeridas tengan un valor intrínseco para su reutilización o revalorización o que puedan ser estabilizados y dispuestos sin problemas mayores que los de la propia agua residual.

Los reactores donde se realizan las transformaciones químicas y/o bioquímicas pueden ser perfectamente mezclados o de flujo pistón. Estos últimos son más eficientes ya que son conceptualizados como una serie de reactores perfectamente mezclados conectados en serie. Por otro lado, las reacciones químicas y los fenómenos de transferencia (masa, calor y momentum) pueden realizarse en forma de más efectiva cuando tienen una superficie catalítica y de transferencia mayor. Esto hace que los sistemas bioquímicos conocidos como de biopelícula sean más efectivos que los floculados y lo mismo puede aplicarse a los procesos químicos de transformación.

En esta presentación se darán algunos ejemplos de los sistemas bioquímicos y químicos aplicados a algunos giros industriales y sanitarios, con objeto de señalar las áreas de oportunidad y los posibles beneficios asociados al uso de los productos generados por la transformación de los residuos presentes en las aguas residuales.

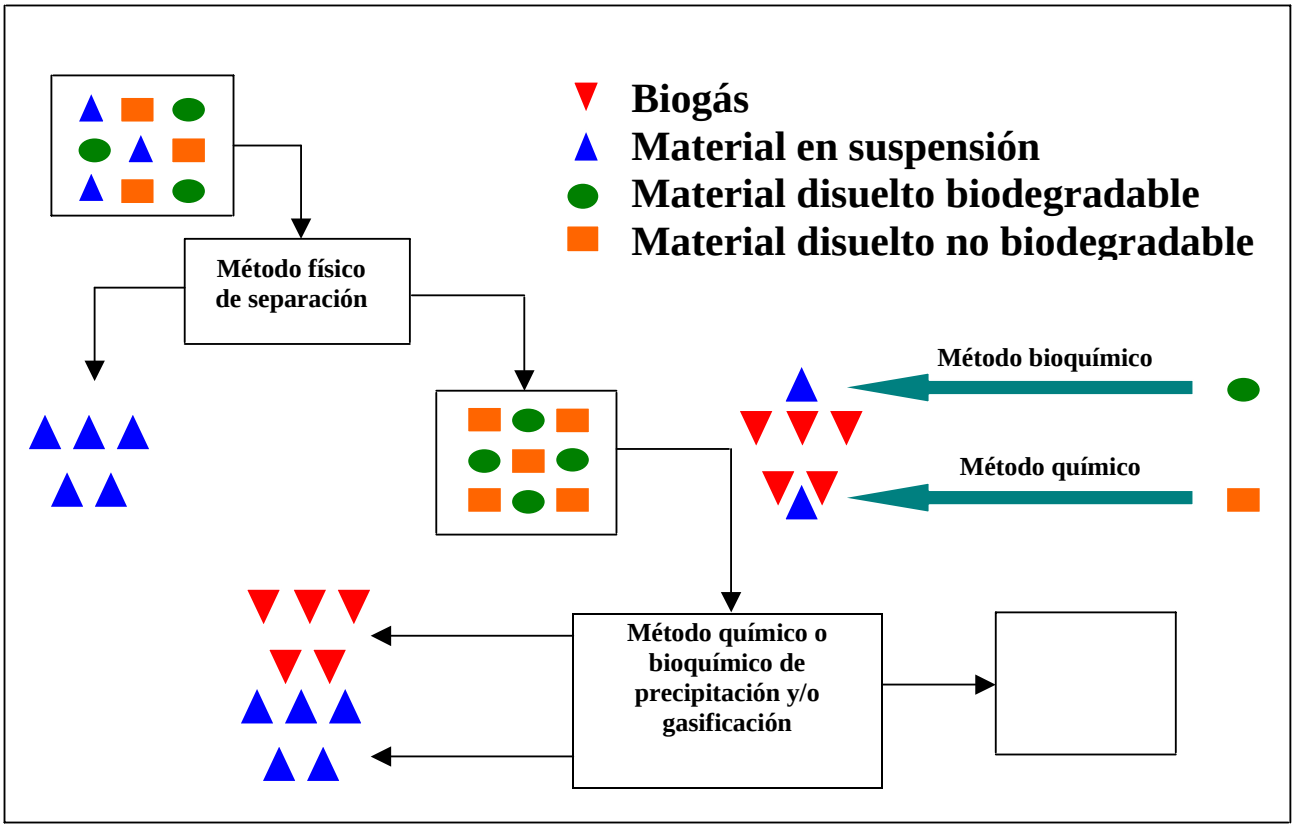



Fig. 1. **Diagrama esquematizado de la estrategia de depuración de las aguas residuales**

**Sistemas bioquímicos**

***Sistemas de biopelícula de flujo pistón aerobios***

Los reactores aerobios tienen como enorme ventaja la transformación de los contaminantes en biomasa rica en proteína digerible por especies acuícolas (Durán-Domínguez y col., 1991). Esto le da un valor intrínseco a los productos de este tratamiento cuando no contienen sustancias tóxicas o patogénicas. Por ello, resulta de gran aplicación en el tratamiento de aguas residuales de la industria alimentaria o agroalimentaria que no están contaminadas con aguas sanitarias. Esto es aplicable a agroindustrias como la azucarera o industrias de producción de néctares o jugos de

frutas, de procesamiento de granos (trigo, maíz, etc.) usando reactores compactos como los de biodiscos. Cuando las aguas sanitarias se han segregado en forma adecuada, estas últimas pueden también tratarse en sistemas compactos similares pero que deben usarse de manera totalmente separada, teniendo cuidado de eliminar los organismos patógenos, tanto de los sólidos o lodos primarios y secundarios, como de las propias aguas tratadas, ya que el tratamiento aerobio no los elimina. Esto puede hacerse con sistemas químicos de tratamiento (oxidantes fotoquímicos preferentemente de forma soportada o en películas activas, ya que no dejan compuestos potencialmente tóxicos, como los compuestos clorados si se utiliza cloro u otros oxidantes químicos).

***Sistemas de biopelícula de flujo pistón anaerobios***

Los reactores anaerobios tienen, a pesar de su rapidez de reacción menor que los sistemas aerobios, la enorme ventaja de transformar los compuestos carbonosos contaminantes en biogás rico en metano. Este biogás puede emplearse para dar energía al propio sistema, si es que las aguas residuales no salen calientes del propio proceso, ya que los sistemas anaerobios son más efectivos a temperaturas mayores a los 30 a 35ºC. Un caso clásico es el del tratamiento de las aguas blancas de la industria del papel reciclado (Brindis-Olvera y col., 1993). Los sistemas en los que hay un aporte neto de energía a través del biogás, son aquellos en los que no es necesario precalentar el influente, como sería el caso de vinazas provenientes de torres de destilación a temperaturas alrededor de los 60ºC (Durán y col., 1994; Durán-de-Bazúa y col., 1991).

***Sistemas secuenciados (anaerobios-aerobios)***

Se ha encontrado que cuando los sistemas operan en forma, ya sea, primero aerobia y luego anaerobia o viceversa, pueden eliminar mejor a algunos compuestos "problema", como los compuestos de nitrógeno, así como a otros contaminantes "clave". La naturaleza nos ha dado estos sistemas en los humedales y los hemos aplicado en los humedales artificiales, que tienen las bondades de los sistemas naturales pero que pueden ser más efectivos cuando se diseñan apropiadamente, reduciendo su área superficial por unidad de masa de contaminantes removidos (Durán-de-Bazúa y col., 2006). Un ejemplo es la eliminación de nitrógeno en sus diferentes formas químicas (Rodríguez-Monroy y Durán-de-Bazúa, 2006) o los patógenos, como la salmonela o la shigela o incluso los huevos de helmintos (Durán-de-Bazúa y col., 2003; Guzmán y Durán-de-Bazúa, 2004; Soto-Esquivel y col., 2004).

**Sistemas químicos**

***Sistemas fotocatalíticos***

Un ejemplo excelente para mostrar la bondad de los sistemas químicos que aprovechan una fuente de energía que la naturaleza nos brinda son los sistemas fotocatalíticos que usan la energía solar para realizar sus funciones depuradoras. Con estos sistemas, empleados apropiadamente pueden eliminarse compuestos xenobióticos como los plaguicidas arrastrados de los campos cultivados por agua de lluvia o escorrentías en general, los detergentes poco biodegradables o los contaminantes de la industria química (Menéndez-Flores y col., 2004; Ríos-Enríquez y col., 2002). Un caso interesante es el de la floricultura donde, a través de embalses artificiales en presencia de titania o sales de hierro, podrían tratarse las escorrentías durante el día, almacenándolos durante la noche donde pueden seguir descomponiéndose químicamente, pudiendo reutilizarlos nuevamente y/o verterlos sin peligro a los cuerpos receptores. Lo mismo puede hacerse con los detergentes en las plantas de tratamiento de aguas sanitarias, dejándolos en

albercas "pintadas" con titania para que descompongan y después mezclar las aguas residuales resultantes con los sistemas biológicos para terminar su degradación. Los efluentes de la industria química que contengan sustancias tóxicas pueden ser tratados fotocatalíticamente con concentradores solares durante el día y con lámparas de mercurio durante la noche si su generación es contínua o tratarlos en forma intermitente en las horas de mayor irradiación solar (Ríos-Enríquez y col., 2004).

***Sistemas de precipitación selectiva***

Las aguas residuales que contienen metales potencialmente valiosos (aguas de lavado de tanques de preparación de pinturas automotrices o de concentración de metales por flotación) pueden separarse por precipitación selectiva mediante cambios químicos provocados por reactivos *ex-profeso* o por medio de cambios bioquímicos. Los metales recuperados pueden ser nuevamente separados y reutilizados. En el primer caso, tomando el ejemplo de las aguas residuales del lavado de tanquería y reactores donde se preparan pinturas metálicas para automóviles, la segregación de cada operación unitaria y la precipitación selectiva usando aniones *ad hoc* para recuperar los metales en las formas químicas deseables permite, no solamente ahorrar agua y tratarla más eficientemente, sino enviar los metales a reproceso (Núñez y col., 1996). En el segundo caso, los jales mineros pueden ser espesados para recuperar el agua que va con el material mineral, dejándolo listo para posibles métodos de recuperación en las presas de jales y el agua recuperada en las que los metales están disueltos como sulfatos, se envía a sistemas anaerobios en los que, con la adición de fuentes de carbono, se transforman nuevamente en sulfuros y pueden entrar nuevamente al proceso de flotación selectiva para su separación (Durán-de-Bazúa y col., 2006).

## Conclusiones

Estos ejemplos permiten visualizar que los sistemas de tratamiento de aguas residuales son nuevos procesos de recuperación de productos valiosos que pueden reciclarse en la propia empresa o sistema que los generó o enviarse a otros sistemas en donde puedan ser de utilidad.

Esta concepción holística de los sistemas de utilización del agua debe ser la estrategia a aplicarse en el uso de cualquier materia prima con objeto de darle su justo valor y considerándola como un recurso no renovable, como todo lo que posee el planeta Tierra. Solamente con esta estrategia puede conceptualizarse el uso de todos los materiales de una forma inteligente y creativa, siendo el agua el más valioso de todos.

## Reconocimientos

La autora quiere reconocer a todos los alumnos y colaboradores externos y del propio PIQAyQA su enorme esfuerzo porque gracias a ese apoyo concertado de más de tres décadas ha sido posible crear una conciencia ambiental en todos los ámbitos y a proponer soluciones creativas e inteligentes a los problemas generados por la búsqueda de mejores condiciones de vida para todos los habitantes de este planeta.

## Bibliografía / References

Brindis-Olvera, F.N., Orihuela-García, R., Durán-de-Bazúa, C. 1993. Evaluación económica preliminar de la instalación de una planta anaerobia-aerobia para depurar aguas blancas de la industria papelera / *Preliminar economical evaluation for the installation of an anaerobic-aerobic plant to clean paper industry white waters*. Proy. UNAM-CONACYT-BMFT-UNEP. ***PAP-01-93***. Pub. UNAM, Facultad de Química. 150 pags. 100 ejemplares. México D.F. México. *Español* / *Spanish*

Durán, C., Noyola, A., Poggi, H., Zedillo, L.E. 1994. *Water and energy use in sugar mills and ethyl alcohol plants*. In ***Efficient Water Use***. Eds. H. Garduño-Velasco, F. Arreguín-Cortés. Pub. UNESCO-ROSTLAC. Pp. 361-370. ISBN 92-9089-340-0. Montevideo, Uruguay. *Inglés / English*. Uso del agua y la energía en ingenios azucareros / alcoholeros. En ***Uso eficiente del agua***. Eds. H. Garduño-Velasco, F. Arreguín-Cortés. Pub. UNESCO- ROSTLAC. Pp. 361-370. ISBN 92-9089-045-2. Montevideo, Uruguay. *Español* / *Spanish*

Durán-de-Bazúa, C., Haberl, R., Kreiner, I., Krishnan-Ranjani, Luna-Pabello, V.M., Ramírez-Burgos, L.I. (Profesores); Fenoglio-Limón, F.E., García-Vázquez, L., Guzmán-Aguirre, S., Juárez-Méndez, C.H., Kneidinger, Ch., Millán-Hernández, S.E., Miranda-Ríos, M., Ramírez-Carrillo, H.F., Rodríguez-Cruz, A., Rodríguez-Monroy, J., Salinas-Castillo, N.V., Sánchez-García, H., Schaller, P., Soto-Esquivel, M.G., Varela-Montellano, E. (Estudiantes). 2006. Humedales artificiales en México: Desarrollo, situación actual y aplicaciones potenciales / *Artificial wetlands in México: Development, present situation, and potential applications*. ***Vol. 6, Química Ambiental del Agua / Environmental Chemistry of Water***. Pub. Prog. Ing. Quim. Amb. y Quim. Amb. Facultad de Química, UNAM. ISBN 968-36-9443-8. México D.F. México. 100 ejemplares, 194 pags. 1a. Ed. (1999), 100 ejemplares, 205 pags. 2a. Ed. (2001), 500 ejemplares, 279 pags. 3ª. Edición, corregida. En prensa / *In press. Español* / *Spanish*

Durán-de-Bazúa, C., Delfín-Alcalá, I., Cano-Rodríguez, I., Carrillo-Chávez, A., García-Meza, J.V., González-Sandoval, M.R., Lizárraga-Mendiola, L.G., Pacheco-Gutiérrez, L.A., Panizza-de-León, A., Ramírez-Burgos, L.I., Vaca-Mier, M. 2006. La problemática de los residuos mineros, perspectivas de minimización y estabilización. En ***Primer Congreso Nacional de la Academia de Mexicana de Ciencias, Artes, Humanidades y Tecnología***. Marzo 21-23. Guanajuato, Gto., México. *Español* / *Spanish*

Durán-de-Bazúa, C., Esponda-Aguilar, P.L., Fenoglio-Limón, F.E., García-Vázquez, L., Guzmán-Aguirre, S., Juárez-Méndez, C.H., Mejía-Chávez, A., Ramírez-Burgos, L.I., Rodríguez-Cruz, A., Rodríguez-Monroy, J., Salinas-Castillo, N.V., Varela-Montellano, E. 2003. Sistemas de humedales artificiales de flujo horizontal y vertical para el tratamiento de aguas: Reducción de organismos patógenos y de materia orgánica / Horizontal and vertical flow artificial wetland systems for wastewater treatment: Pathogens reduction and organic matter removal. In ***Proceedings of the 2003 Fourth International Seminar of Experts on the Treatment of Industrial Effluents and Residues***. C. Durán-de-Bazúa, L.I. Ramírez-Burgos, Eds. Pub. PIQAyQA, Facultad de Química, UNAM. Eón Editores. Pp. 132-140. ISBN 970-32-0667-0. México D.F. México. *Español* / *Spanish*

Durán-de-Bazúa, C., Noyola, A., Poggi-Varaldo, H.M., Zedillo, L.E. 1991. *Biodegradation of process industry wastewater. Case problem: Sugarcane industry*. In ***Biological Degradation of Wastes***. Ed. A. M. Martin. Cap. 17. Elsevier Science Pub. Ltd. Pp. 363-388. ISBN 1-85166-635-4. London, England. *Inglés / English*

Durán-Domínguez, M.C., Pedroza-Islas, R., Rosas-Vázquez, C., Luna-Pabello, V.M., Sánchez-Zamora, A., Capilla-Rivera, A., Paredes-Gómez, L., Valderrama-Herrera, S.B., Vázquez-Cedeño, I. 1991. Producción de alimentos para peces. Utilización de subproductos del tratamiento de aguas residuales / *Fish feedlots production. Utilization of by-products of the wastewaters treatment*. In ***Premio Nacional Serfin El Medio Ambiente.*** José Juan De Olloqui, Ed. Pub. Futura Eds. Pp. 79-106. Villa Nicolás Romero, Méx., México. *Español* / *Spanish*

Guzmán, S., Durán-de-Bazúa, C. 2004. Evaluación de sistemas de humedales artificiales como depuradores de aguas residuales mediante la eliminación de microorganismos patógenos. In ***Third International Minisymposium on Removal of Contaminants from Wastewaters, Atmosphere, and Soils***. UNAM, Facultad de Química, PIQAyQA. Disco compacto / Compact disk. C. Durán-de-Bazúa, L.I. Ramírez Burgos (Ed.). Julio 7-10. México D.F. México. *Español* / *Spanish*

Menéndez-Flores, V.M., López-Atamoros, L.G., Ríos-Enríquez, M.A., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.C. 2004. Degradación de p-clorofenol en solución acuosa con reactivo de Fenton empleando un sistema fotocatalítico. ***Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ),*** **19**(1):36-43. *Español* / *Spanish*

Núñez, A.I., Durán, C., Rosales, J., Ramírez, L.I., Casarrubias-García, M., Hernández-Hernández, J.G., Medina-García, S., Sánchez-Cortés, M.M. 1996. Estudio de segregación, tratamiento y aprovechamiento eficiente de las aguas residuales generadas en Du Pont, S.A. de C.V.. Informe del seminario académico "PROFESOR FERNANDO OROZCO DONDÉ". Patrocinado por DuPont de México, S.A. de C.V. ***Proyecto AGUA-01-96***. Convenio UNAM-Du Pont. Pub. PIQAyQA-Du Pont. 110 pags. ISBN 968-36-4871-1. México D.F. México. *Español* / *Spanish*

Ríos-Enríquez, M.A., Shahin, N., Durán-de-Bazúa, C., Lang, J., Oliveros, E., Bossmann, S.H., Braun, A.M. 2004. Solar Photocatalysis at the 49$^{th}$ Parallel. Optimization of the heterogeneous Fenton-oxidation of the model pollutant 2,4-Xylidine using the optimal experimental design methodology. ***Solar Energy***, 77:491-501. *Inglés / English*

Ríos-Enríquez, M.A., Shahin, N., Bossmann, S., Oliveros, E., Braun, A., Durán-de-Bazúa, C. 2002. Experimentos en un reactor solar para la degradación de xilidina y sulfolán empleando reacciones tipo Fenton. ***Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)***, **17**(1):23-34. *Español* / *Spanish*

Rodríguez-Monroy, J., Durán-de-Bazúa, C. 2006. Remoción de nitrógeno en un sistema de tratamiento de aguas residuales usando humedales artificiales de flujo vertical a escala de banco / *Nitrogen removal from wastewaters on a bench scale vertical flow artificial wetlands system*. ***Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ, México),*** **21**(1):25-33. *Español* / *Spanish*

Soto-Esquivel, M.G., Guzmán-Aguirre, S., Mejía-Chávez, A., Durán-de-Bazúa, C. 2004. Study of the effect of the redox potentials in lab scale packed columns with *Typha latifolia* presence. In 9th International Conference on Wetland Systems (Constructed Wetlands). Septiembre 27-Octubre 1. Avignon, Francia. *Inglés / English*

*AQ-11*

# Water reuse in the mining industry

# Reutilización del agua en una industria minera

**Luis Alberto PACHECO-GUTIÉRREZ, María del Carmen DURÁN-DOMÍNGUEZ-DE-BAZÚA**
Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental
Conjunto E, Facultad de Química, UNAM, Paseo de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México D.F. Tels. (+55) 5622-5300 al 04.
Correos-e (e-mails): mcduran@servidor.unam.mx, diablos_rojos@hotmail.com

## RESUMEN
El empleo del agua recirculada sin tratamiento en un proceso de beneficio, ocasiona efectos negativos en la eficiencia del proceso de flotación de los minerales valiosos, por el grado y porcentaje de especies disueltas (orgánicas e inorgánicas) que se acumulan durante la operación. En una empresa minera en donde se encuentran presentes sulfuros complejos existen pérdidas por selectividad y recuperación durante la recirculación del agua residual, las cuales se deben a la combinación de diversos factores: xantatos residuales y productos de oxidación (dixantógenos) que se adsorben en forma no selectiva a la mayoría de los sulfatos; sulfuros residuales que causan depresión indeseada; presencia de iones metálicos como $Cu^{++}$, $Fe^{++}$, $Pb^{++}$, que causan la activación indeseada y, finalmente, iones alcalinos que activan a la ganga no sulfurosa. Esta investigación se enfocó al análisis del proceso minero de concentración con el fin de buscar posibles opciones de minimización del consumo de agua y la disminución de su impacto ambiental sin afectar su eficiencia. Se estudiaron en la literatura varios tratamientos del agua residual de minas. Entre ellos, el tratamiento mediante bacterias sulfato-reductoras promete ser el más eficiente debido a sus bajos costos de operación y mantenimiento y a su alta remoción de metales pesados en forma de sulfuros, obteniendo un agua con concentraciones de sulfatos menores a 250 mg $L^{-1}$ y de metales del orden de ppb. Asimismo, se realizó una propuesta de reingeniería al proceso actual, también con base en la literatura: (a) Cambiar el colector utilizado para llevar a cabo la flotación de la esfalerita (etoxicarbonil-tionocarbamato, ECTC o la tiourea, ECTU, en lugar de los xantatos). Con esto se incrementa la selectividad con respecto a la pirita y, como consecuencia, disminuye el consumo de reactivos (colector y cal para acondicionar la pulpa) y, a su vez, disminuye el costo de operación y la formación y precipitación de yeso; (b) Cambiar el medio molturante de acero al carbón a acero de alto cromo para minimizar los iones de hierro y aumentar la eficiencia de flotación; y, (c) Colocar un espesador para disminuir la humedad en la descarga reduciendo así la pérdida por evaporación y el consumo de agua fresca para su reposición (ahorrando casi el 50% de la alimentación de agua de manantiales).

Palabras clave: Molienda, flotación de sulfuros, tratamiento de aguas, drenajes ácidos de minas

## ABSTRACT
The use of untreated recycled water in the sulphide flotation process has negative effects on the metals recovery and grade by the presence of dissolved compounds (inorganic and organic), that

accumulate during the operation. In sulphide complex mining sites, the loss in selectivity and recovery can be attributed to the following factors: Residual xanthates and their oxidation products (dixanthogens), which adsorb unselectively most sulphides; residual sulphides which cause undesirable depression; metallic ions like $Cu^{++}$, $Fe^{++}$, $Pb^{++}$ that cause undesirable activation, and finally, alkaline ions that activate nonsulphide gangue. This investigation was carried out in a mining concentration process with the aim of minimizing the use of water and reducing its environmental impact without affecting the process performance. A number of wastewater treatment techniques for mining were studied and discussed. Among them, the biological treatment by sulfate-reducing bacteria, promises to be the most efficient one by its low operation and maintenance costs, and its high heavy metals removal by sulphide precipitation achieving sulphate concentrations below 250 mg $L^{-1}$, and metal concentrations in the order of ppb. Also, this investigation proposes some modifications to the presently used process: (a) The change of the collector used in sphalerite flotation (ethoxycarbonyl thionocarbamate, ECTC or thiourea ECTU, instead of xanthates), increasing its selectivity against pyrite, and consequently, reducing the use of other reagents (collector and slime to condition the pulp), and decreasing the operation costs and the gypsum formation and precipitation; (b) Substitution of the grinding medium from carbon steel to high chromium alloy steel to decrease iron ions and to increase the flotation efficiency; and (c) Installation of a thickener to reduce the amount of water in the tailings discharge, reducing the evaporation losses and the use of make-up water (saving up to 50 per cent of the fresh water supply from springs).

Key Words: Grinding, sulphide flotation, wastewater treatment, acid mine drainage

## PROBLEMÁTICA

La minería mexicana comprende la explotación de metales preciosos, metales industriales , minerales metálicos y no metálicos, y metales obtenidos como subproductos. La producción minera estaba tradicionalmente dedicada a la plata y el oro, pero ha cambiado desarrollándose la de los metales industriales, hasta convertir al país en un importante productor de plomo y zinc. El sector minero aporta entre el 1.17% y 1.5% al producto interno bruto nacional y de manera estimada representa el 2.4% de la producción minera mundial. México ocupa el 9º lugar en la producción minera mundial y el 4º lugar en la producción minera de Latinoamérica (INEGI, 2004). La minería mexicana se ubicó entre los once principales productores mundiales en 18 minerales, desde la plata (primer lugar) hasta el cobre (onceavo lugar) (SE, 2005). A nivel nacional, el grupo de minerales industriales no ferrosos cubrió 37.3% del valor de la producción minero-metalúrgica nacional, seguido de los metales preciosos (25.2%), metales y minerales siderúrgicos (21.4%), y minerales no metálicos (16.1%). Por mineral, la principal industria del sector, considerando el valor de la producción minero-metalúrgica, es la del cobre, con una participación de 20%; seguido de la producción de plata y zinc. En la Figura 1.1 se muestran las principales regiones mineras productoras así como su aportación a nivel nacional (Olivares e Hidalgo, 2001).

La mina que será el objeto de esta investigación se encuentra ubicada en un municipio del Estado de México. Se localiza en la zona geográfica sur de la entidad, las coordenadas geográficas son entre los paralelos 19º 00´ 17” y 19º 16´ 17” de latitud norte y del meridiano 100º 12´ 55” al meridiano 100º 18´ 13” de longitud oeste. Se ubica a una altura media de 1,470 metros sobre el nivel del mar. Las actividades realizadas por la mina en estudio permiten obtener concentrados de

zinc, plomo y cobre, los cuales, son extraídos mediante procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos en las fundiciones y refinerías.

Figura 1. Principales regiones mineras productoras (Olivares e Hidalgo, 2001)

Debido a que entre el 95 y 98% del material procesado es desechado en las llamadas presas de jales (Allan, 1995) y tomando en cuenta la extracción de los todos los metales mencionados en la Tabla 1.4 en el periodo de 1994 a 2004 (296,202 ton de los cuales 244,00 son de la mina en estudio), la cantidad de jales producidos en este mismo periodo de tiempo asciende a más de 5,600,000 toneladas, las cuales han casi llenado el vaso de la presa de jales que ellos construyeron para este propósito, justificando así el objetivo de esta investigación, que es el de realizar una propuesta de reaprovechamiento integral del agua de proceso de una empresa minera sugiriendo un tren de tratamiento. Los objetivos específicos son realizar una revisión bibliográfica del proceso de beneficio así como de los trenes de tratamiento de agua propuestos por diferentes investigadores considerando medios impresos y electrónicos, estudiar el proceso de beneficio empleado en una empresa minera localizada en el Estado de México realizando visitas periódicas, investigar las concentraciones de los metales y sulfatos presentes en las diferentes corrientes del proceso tomando muestras de agua en puntos seleccionados de la mina y hacer una propuesta de reaprovechamiento del agua considerando la implementación de un equipo adicional y de un tratamiento útil para la remoción de contaminantes.

## METODOLOGÍA

El levantamiento de información sobre el objeto de esta investigación, buscando posibles innovaciones tecnológicas en la empresa minera en estudio, consistió en una búsqueda de antecedentes bibliográficos, tanto en artículos científicos como en Páginas de las redes

internacionales, en memorias de congresos, mediante solicitud de información directa a empresas, en reuniones con especialistas nacionales, visitas a la empresa para la recolección de muestras de agua, así como su caracterización, la cual fue realizada conjuntamente para esta investigación y para otra relacionada con la generación de lixiviados ácidos (González-Sandoval, 2006). En el primer punto se buscó información sobre la recirculación del agua de proceso y sus efectos en la eficiencia de separación de los concentrados minerales de valor económico. En el segundo punto se evaluó el proceso que se sigue actualmente en la mina en estudio para buscar las oportunidades de mejora.

**Recirculación de agua**

El consumo de agua por la industria minera en México es un porcentaje pequeño del consumo total (menos del 3%) (Bernárdez, 2005). Sin embargo, existen muchos factores para aumentar el "reciclaje" de agua "utilizada" entre los cuales se tienen los siguientes:

- El uso de agua en donde esté localizada la mina puede representar una porción importante de las fuentes de agua locales resultando en una escasez de agua para otros usos
- La producción y el transporte del agua fresca normalmente es cara, afectando los costos de operación de la industria minera
- Las descargas de las operaciones mineras son potencialmente dañinas al ambiente ya que contienen sólidos suspendidos, así como muchos compuestos químicos tóxicos en solución, en su mayoría agentes de flotación y sus productos de degradación

Tales consideraciones, que tienen enfoques ambientales y económicos, muestran la necesidad del tratamiento del agua así como su conservación. Por tanto, los dos objetivos del reciclaje del agua en la industria minera son:

- Reducir la demanda de agua fresca
- Reducir el volumen del efluente

De acuerdo con la literatura, el uso del agua en la minería se ejemplifica en la Figura 2. El agua recuperada del proceso puede ser reciclada y mezclada con agua fresca. A esto se le conoce como reciclaje interno. También es posible reciclar parte del agua acumulada en la presa de jales. A esto se le conoce como reciclaje externo. Ambas recirculaciones, afectan la composición de la corriente de alimentación del agua y determinarán la cantidad de agua fresca utilizada. El reciclaje interno requiere una recirculación del agua de las unidades de deshidratación hacia el concentrador. Esto implica una deshidratación del concentrado o de las colas. Este tipo de recirculación puede simplificar la química del agua hasta cierto punto ya que el agua se recupera de manera rápida y los reactivos de flotación no sufrirán una descomposición significante. Sin embargo, este tipo de recirculación requiere un equipo complejo de deshidratación para obtener una calidad de agua aceptable libre de sólidos suspendidos. Esta consideración hace más económico el recircular el agua de la presa de jales donde los sólidos son separados por un proceso de sedimentación natural aprovechando la gravedad.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Balances de agua**

De acuerdo con el diagrama de bloques anterior y las consideraciones hechas por el personal de la empresa minera en estudio, los datos obtenidos de esa información se presentan en la Figura 3.

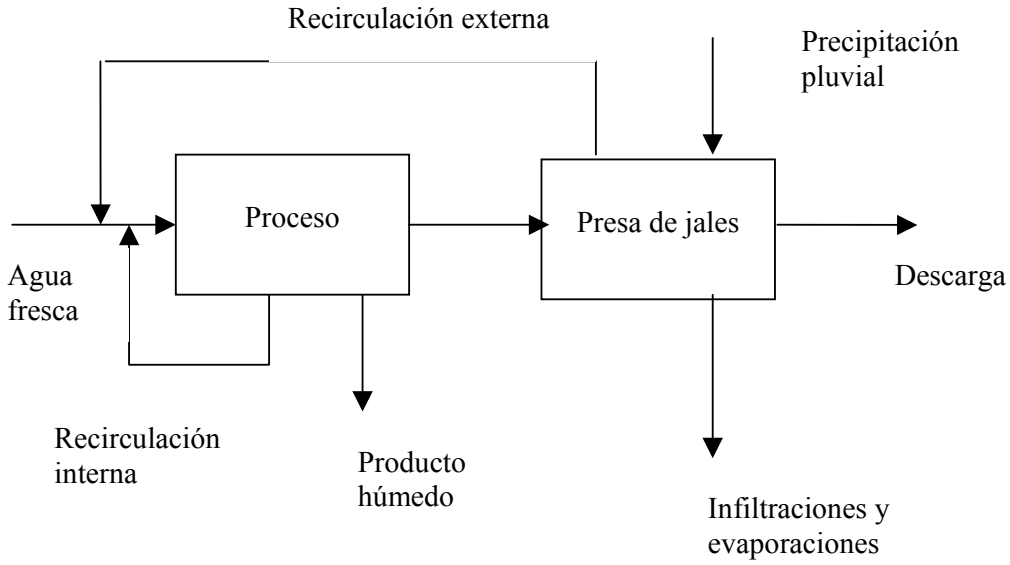



Figura 2. Diagrama de flujo general del uso del agua en la industria minera (modificado de Mwale et al., 2005)

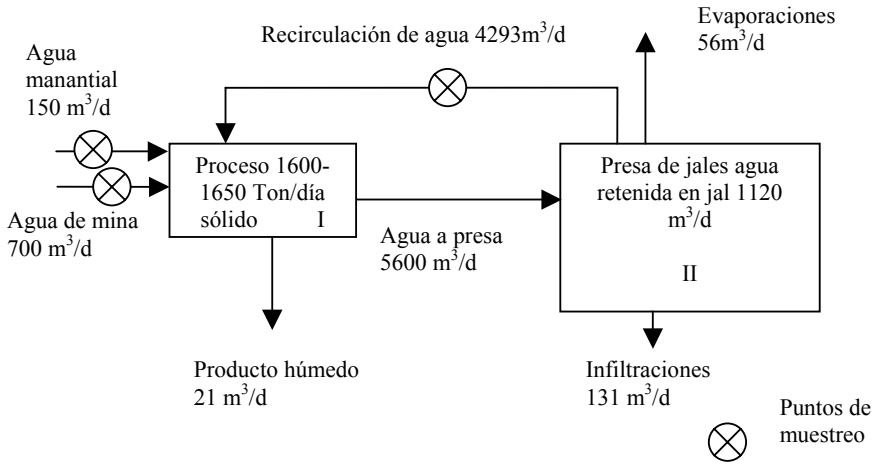



Figura 3. Balance de agua promedio de la mina en estudio

El personal de la mina en estudio no proveyó información sobre cómo se obtuvieron estos datos [(1) Agua de manantial, (2) Agua de mina, (3) Contenido de agua en el producto húmedo, (4) Agua residual a presa de jales, (5) Evaporación de agua al entorno, (6) Infiltraciones al seno del sólido de la presa y alrededores y (7) Recirculación de agua] que, además, no permiten cerrar los balances de masa: En el proceso I hay 478 $m^3$ $d^{-1}$ de diferencia que representa el 56% más del agua fresca utilizada para su reposición. Por esta razón, en esta investigación se reconsideró el balance de agua (Pacheco-Gutiérrez y Durán-Domínguez-de-Bazúa, 2006), de acuerdo con estudios basados en la literatura consultada. Algunos estudios reportados en la literatura muestran que, del 30-50% del agua descargada a la presa de jales, sólo entre el 20 y el 58% puede ser recuperada por decantación, ya que se puede llegar a perder hasta el 52% por evaporación, 17%

por infiltraciones y 11% por el agua retenida en el jal (Wels y Roberston, 2003). Cabe mencionar que estos valores dependen de las condiciones climatológicas y topográficas de la zona donde se encuentre ubicada la presa, del tamaño de partícula del jal, ya que si es muy fino produce una superficie impermeable aumentando las zonas de inundación, acelerando así la pérdida de agua por evaporación y disminuyendo el porcentaje de infiltración (Mwale et al., 2005). La mayor recuperación lograda en otras minas se obtiene mediante la adición de desaguadores antes de descargar a la presa de jales, donde se remueve alrededor del 70% del agua utilizada (Meintjes, 2001; Wels y Roberston, 2003). Éste podría ser un punto a recomendar al personal de la mina en cuestión ya que cuentan con el espacio para construir el sistema (líneas punteadas en la Fig. 4).

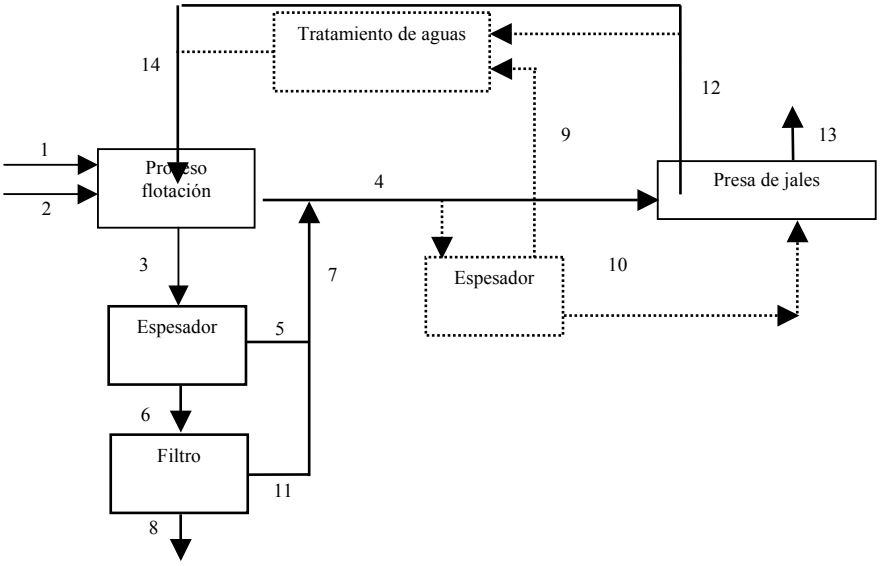



Figura 4. Diagrama de proceso de la mina en estudio (con adecuaciones en líneas punteadas)

Existen varios equipos para eliminar la cantidad de agua en la pulpa; entre ellos se encuentran: los espesadores, los clarificadores, los hidrociclones, y las centrífugas (Wills, 1994). En la mayoría de las industrias se prefiere la utilización de espesadores lo cual produce una pulpa de entre 55-65% sólidos y es el equipo que se recomienda para este proceso.

**Uso más eficiente del agua**

Las consideraciones realizadas en el balance propuesto (Pacheco-Gutiérrez y Durán-Domínguez-de-Bazúa, 2006) son:

(a) El espesador es capaz de disminuir la cantidad de agua de un 80% a un 35% en peso
(b) Del agua mandada a la presa de jales, el 60% se pierde por retención en el jal, evaporación e infiltraciones
(c) Al aumentar el agua de reproceso se disminuye la cantidad de agua requerida, tanto de la mina como del agua de manantial.

Tomando en cuenta estas tres consideraciones, la disminución del valor en la recuperación del agua en la presa y del agua perdida por evaporación, se deben a que el agua fue recuperada en su mayoría en el espesador. Esta cantidad, 1,600 $m^3$ $d^{-1}$ representan casi un 50% de la cantidad actualmente reprocesada diariamente, lo que equivaldría a ahorrar el agua de manantial calculada en esta investigación. El área total de la presa es de 16 hectáreas (160,000$m^2$), de las cuales aproximadamente 1/6 parte se encuentra inundada (27,000 $m^2$), mientras que los datos de la estación de "monitoreo" de la mina en estudio reporta una tasa de evaporación promedio anual de 6 mm $d^{-1}$ lo que da como resultado una velocidad de evaporación de 162 $m^3$ $d^{-1}$ resultado prácticamente tres veces mayor al indicado por los operadores de la mina (56 $m^3$ $d^{-1}$). El agua de mina es la que tiene mayores concentraciones de zinc. Esta característica indica que tal vez pudiera utilizarse para recuperar la esfalerita (ZnS) antes de introducir el agua al proceso. La forma de lograrlo sería reduciendo los sulfatos a sulfuros en condiciones básicas. Después de analizar los resultados obtenidos en las muestras de agua utilizadas en el proceso, puede decirse que es necesario reducir las concentraciones de los metales y de los sulfatos, con el fin de mejorar el proceso de separación y concentración de los minerales de zinc, plomo y cobre, así como la correcta separación del agua de proceso de las corrientes naturales con el fin de minimizar su impacto ambiental final en la propia presa de jales y sus alrededores y mejorar la productividad. Dentro de los resultados obtenidos de la búsqueda bibliográfica al respecto, se describieron algunos procesos que pueden ser útiles para la remoción de sulfatos y para el enriquecimiento de las diferentes fracciones de concentrados (zinc, plomo, cobre) para aumentar su "grado" (Pacheco-Gutiérrez, 2006).

**Tratamientos convencionales del agua residual que acompaña a los jales**

El tratamiento del agua residual de los procesos mineros requiere la remoción o la reducción de contaminantes orgánicos, así como la reducción de la concentración de las especies iónicas que dañan al proceso. Muchas de estas técnicas son modificaciones utilizadas en el tratamiento de efluentes, tanto municipales como industriales. Las técnicas más importantes utilizadas en la industria minera se resumen en las Tablas 1 y 2.

La precipitación de sulfuros metálicos puede darse mediante la adición de sulfuros, a un pH de 8.5, normalmente en forma de $H_2S$, CaS, FeS y $Na_2S$. Este tratamiento requiere un seguimiento analítico constante, tanto de la temperatura, que determina la solubilidad del $H_2S$, como de los valores de pH ácidos, ya que causarían la liberación del gas $H_2S$, disminuyendo su concentración en la solución (Anónimo, 2001d). La remoción biológica de los sulfatos puede ser una alternativa efectiva para esta precipitación (Greene et al., 2004; Maree et al., 2004; Smith y Miettinen, 2005), ya que el proceso se puede llevar a cabo de manera pasiva mediante la construcción de humedales artificiales o en forma activa mediante bio-reactores (Costello, 2003). Las propiedades de un sistema de tratamiento biológico reduce (más no elimina) la necesidad de un mantenimiento continuo ofreciendo otra alternativa a los procesos convencionales. Klusman y Machemer (1991) listan los procesos más probables para la remoción de metales pesados mediante este tipo de tratamiento:

1) Adsorción y formación de complejos mediante sustratos orgánicos
2) Reducción del sulfato por acción microbiana seguida por una precipitación de los metales en forma de sulfuros
3) Precipitación de óxidos férrico y de manganeso

4) Adsorción de los metales por hidróxidos de hierro
5) Metal adsorbido por las plantas
6) Filtración de materiales coloidales y suspendidos

Las bacterias sulfato-reductoras, BSR, oxidan los compuestos orgánicos simples (representados por la fórmula $CH_2O$) formando $H_2S$ e iones bicarbonatos en condiciones neutras de pH, donde la reducción de sulfatos es óptima. Los donadores de electrones de esta reacción pueden ser el hidrógeno ($H_2$) o compuestos orgánicos simples. La formación del bicarbonato muestra la habilidad de las bacterias sulfato reductoras de controlar el pH. Si se considera una reacción química clásica se necesitan 60 g de sustrato para remover 96 g de sulfatos.

Tabla 1. Técnicas utilizadas para el tratamiento de efluentes mineros (Rao y Finch, 1988)

| Técnica | Aplicación | Ventajas | Desventajas |
|---|---|---|---|
| Adsorción en la interfase líquido-gas | Remoción de sustancias orgánicas tensoactivas (sulfatos de alquilo) | Operación sencilla y en concentrado puede ser recirculado | Requiere equipo de dimensiones grandes |
| Adsorción con carbón activado | Remoción de casi todos los compuestos orgánicos | Una sola etapa de remoción de compuestos orgánicos y los adsorbentes pueden ser recuperados | Requiere unidades especiales para la regeneración del carbón activado |
| Adsorción con lodo mineral | Remoción de los iones metálicos y algunos compuestos orgánicos dependiendo en la composición del lodo | Uso adecuado de los lodos generados en las operaciones | Las cantidades removidas pueden no ser satisfactorias |
| Precipitación química | Remoción de metales alcalinos y metales pesados | Rápida | Requiere un control cuidadoso de los reactivos |
| Oxidación biológica | Remoción de materia orgánica biodegradable | Potencialmente barato usando un tanque de lodos de origen microbiano | Operación lenta Acondicionamiento posterior requerido |
| Oxidación química | Transformación de las moléculas de alto peso molecular a bajo peso molecular | La mayoría de los compuestos orgánicos son oxidados y no tiene problemas de manejo | Costo de capital |
| Resinas de intercambio iónico | Remoción de las especies iónicas | Las resinas pueden regenerarse si el proceso se realiza en columnas | Costo de capital. Bajo punto de saturación |
| Ósmosis inversa | Remoción de electrolitos | Todas las especias catiónicas y aniónicas se remueven en una sola etapa | Problemas de mantenimiento y es necesaria una remoción previa de compuestos orgánicos |
| Congelamiento atmosférico | Remoción de electrolitos y compuestos orgánicos | Todas las impurezas pueden removerse y no es necesario el uso de reactivos químicos | Depende de las condiciones climáticas y dificultades en el diseño |

Sin embargo esta cantidad puede variar dependiendo de la fuente de carbono utilizada ya que no toda puede ser consumida por las bacterias sulfato-reductoras (Chang et al., 2000). Hulshoff Pol

et al. (1990) recomiendan una relación mínima COD/sulfatos de 0.67 para garantizar la reducción de los sulfatos. Tanto el $HS^-$, que se presenta a valores de pH neutros, como el $S^{-2}$, que ocurre a valores de pH alcalinos, son solubles mientras que el $H_2S$ predomina cuando el pH es ácido, es poco soluble y se desorbe de la solución (ecuación 4.13). Por otra parte, el ión bicarbonato formado durante la reducción de los sulfatos se encontrará en equilibrio con $CO_2$, $HCO_3^-$ y $CO_3^{2-}$. Sin embargo, en las condiciones óptimas de pH (neutras) la especie predominante será la del ión bicarbonato (Manahan, 2000).

Tabla 2. Clasificación de tratamientos de agua (Bowel, 2000)

| Categoría | Procesos |
|---|---|
| Tratamiento químico y precipitación | Adición de hidróxido y carbonato de calcio |
| | Adición de sales de bario |
| | Proceso SAVMIN |
| | Proceso CESR |
| Membranas | Ósmosis inversa |
| | Proceso SPARRO |
| | Electrodiálisis |
| Intercambio iónico | Proceso GYP-CIX |
| | Precipitación química con intercambio iónico |
| Remoción biológica de sulfatos | Humedales artificiales |
| | Biorreactores |

El ácido sulfhídrico formado durante la reacción de reducción, reacciona con las especies metálicas formando sulfuros metálicos insolubles y contribuye en mayor medida a la remoción de metales y su posterior recuperación por separación física. Al elevar el pH se facilita la precipitación de los metales en forma de hidróxidos y óxidos contribuyendo a la remoción de contaminantes metálicos a través de la acción de las bacterias sulfato-reductoras. Otros procesos que pueden contribuir a la remoción de los metales es la precipitación de hidróxidos férricos y carbonatos de manganeso y la adsorción subsiguiente de metales (Walker y Hurl, 2001). Comparado con los tratamientos químicos convencionales con óxido e hidróxido de calcio, este tratamiento biológico obtiene mejores concentraciones en la descarga de sulfatos (<250 vs 1500 mg $L^{-1}$) y de metales (ppb vs ppm). Además, se obtiene una gran selectividad en la precipitación metálica debido a las diferentes solubilidades de los sulfuros metálicos a diferentes valores de pH, contrario a lo que sucede con la precipitación con hidróxidos. Finalmente, los lodos en forma de metales sulfurosos son más densos y estables que los hidróxidos (Peters y Ku, 1985).

**Sustratos utilizados**

Las BSR son bacterias anaerobias estrictas y obtienen su energía para su proliferación por la oxidación de sustratos orgánicos ricos en carbono empleando a los sulfatos como aceptores externos de electrones. Como sustratos pueden usarse innumerables fuentes de carbono como lactato (Elliot et al., 1998; Kaksonen et al., 2003 ), glucosa (Shayegan et al., 2005; Yamaguchi et al., 2001), metanol (Tsukamoto y Miller, 1999), etanol (Smul et al., 1999), acetato (Moosa et al., 2002; Moosa et al 2005), hidrógeno, ácidos grasos lineales de cadena corta, ácidos grasos de cadena larga y ramificados, butanol, ácidos dicarboxílicos, compuestos aromáticos, ácidos

orgánicos cíclicos saturados, aminoácidos, azúcares, glicerol (White, 1995), melazas (Maree y Strydom, 1987), alfalfa y paja (Genevieve et al., 1994), suero de leche y estiércol (Bjorn et al., 1996; Christensen et al., 1996), aserrín (Wako et al., 1979), composta (Dvorak et al., 1992), hojas de roble, eucalipto y pino (Frank, 2000) y microalgas (Boshoff et al., 2004a), efluentes de curtiduría (Boshoff et al., 2004b) y cáscara de arroz (Chockalingam y Subramanian, 2005).

Se realizó el análisis del uso de las aguas sanitarias municipales aledañas considerando un consumo promedio de agua por habitante de 138 L $d^{-1}$ (36.4 gal $d^{-1}$) con una concentración de carbono orgánico total de 160 mg $L^{-1}$ (Metcalf y Eddy, 1991), produciendo 87 kg de los 12,000 kg, requeridos estequiométricamente para disminuir la concentración de sulfatos de 4000 a 250 mg $L^{-1}$. Esto indica que es necesario utilizar otra fuente de carbono para tratar el agua de reproceso (5148 $m^3$ $d^{-1}$), como mieles incristalizables de ingenios azucareros o residuos de granjas porcícolas o de ganado estabulado. Como en un bio-reactor, la disponibilidad del sustrato (equivalentes reductores) funciona como un reactivo limitante es, por lo tanto, un factor fundamental en su diseño (White y Gadd, 1996).

Kaksonen et al. (2003) concluyeron que una alta recirculación en los reactores fluidificados permite el tratamiento de aguas residuales con altas concentraciones de zinc (230 mg $L^{-1}$) y pH de 2.5 sin efectos inhibitorios, debido al proceso de disolución, mientras que una fluidificación baja (10%) permite la formación de la biopelícula. Una fluidificación mayor presenta ventajas al poder aumentar la velocidad de carga. La producción de biomasa es de 3.9-5.4% (g/g lactato oxidado) o 3.5-7.4% (g/g de sulfato reducido). Por otro lado, la empresa BioteQ Environmental Technologies Inc. (BioteQ, 1999) propone un proceso para la reducción de sulfatos y la precipitación de los sulfuros metálicos (Figura 5). Este proceso consta de dos etapas: la química y la biológica. Los metales son removidos del agua residual en la etapa química por medio de la precipitación en forma de sulfuros metálicos por la formación de $H_2S$ en la etapa biológica por las bacterias sulfato-reductoras. Parte de los sulfatos residuales son alimentados al reactor biológico con el fin de llevar a cabo su reducción. Otro proceso alternativo es utilizando la tecnología THIOPAQ (Weijma et al., 2001). Este proceso consta de cuatro etapas: dos reactores biológicos y dos operaciones de separación (Figura 6). En el primer reactor se lleva a cabo la reducción de sulfatos a sulfuros (reactor anaerobio). El $H_2S$ producido biológicamente es utilizado para la precipitación química de los metales disueltos ya sea dentro del reactor o en un tanque externo. El exceso de $H_2S$ se oxida a azufre elemental en el segundo bio-reactor (reactor aerobio) y es separado por precipitación. En el reactor anaerobio ($R_1$) el sulfato es reducido a ácido sulfhídrico por medio de bacterias sulfato-reductoras. La biomasa y los precipitados se aglomeran en forma de flóculos (con tamaño de partícula de 1-2mm) con una buena velocidad de sedimentación (1-10 m $h^{-1}$). Debido al crecimiento microbiano y a la producción de precipitados, es necesario remover periódicamente el lodo dentro del reactor. La generación de biomasa es aproximadamente de 15 kg (base seca) por tonelada de sulfato convertido (Weijma et al., 2001).

Si tan sólo una parte el $H_2S$ producido se utiliza para la precipitación metálica, el exceso puede ser convertido a azufre elemental en el reactor biológico aerobio ($R_2$) que es removido mediante un separador de platos. En la unidad $S_1$ la alimentación se mezcla con dos corrientes de recirculación. La primera proviene del reactor anaerobio con $H_2S$ para llevar a cabo la precipitación de metales. La segunda proviene del efluente del separador $S_2$, esta corriente sólo es necesaria cuando el agua residual se encuentra muy concentrada (>10,000 mg sulfatos $L^{-1}$) o si es

necesario incrementar el pH. Como se puede observar a simple vista, el proceso THIOPAQ, difiere del proceso "Biosulfuro" en que utiliza dos tipos diferentes de poblaciones microbianas: las bacterias sulfato-reductoras que transforman los sulfatos a ácido sulfhídrico y precipitación de los sulfuros metálicos y las bacterias que oxidan al exceso de ácido sulfhídrico para producir azufre elemental (SOB, por sus siglas en inglés *sulfide oxidizing bacteria*) (Johnson, 2003).

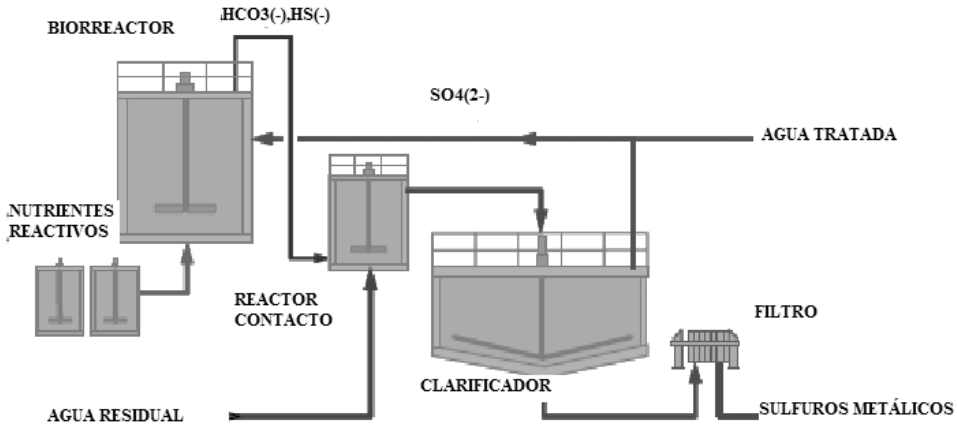



Figura 5. Proceso "Biosulfuro" (BioteQ, 1999)

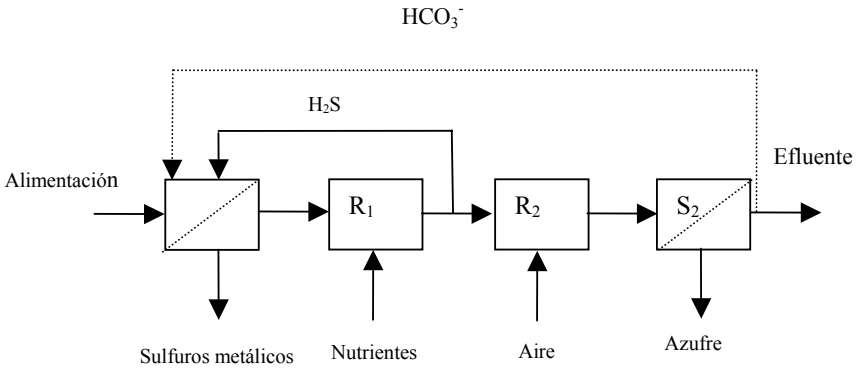



Figura 6. Diagrama esquemático del proceso THIOPAQ (Weijma et al., 2001)

**Recuperación del agua**

Para maximizar la recuperación del agua en el proceso, minimizar la contaminación ambiental debida a la formación de drenajes ácidos, minimizar las pérdidas por evaporación que, según los expertos, puede llegar a ser de hasta un 53% del agua alimentada a la presa (Mwale et al, 2005), disminuir el costo de disposición y reducir la movilidad de los contaminantes (Newman, 2003), Archibald (2005) muestra los beneficios ambientales y económicos al implementar un sistema de "pastas". Sus resultados se resumen en la Tabla 3. Para la implementación y optimización del método de disposición en seco, es necesario realizar estudios reológicos (Sofrá y Boger 2002), que permitan obtener las condiciones óptimas para el transporte de las pastas y las características necesarias en la presa de jales para tener las mejores características de secado y de dispersión de los jales una vez depositados.

Tabla 3. Costos de capital, de operación y de mantenimiento de las presas de jales con tecnología actual y tecnología de procesamiento de "pastas" (Archibald, 2005)

| Costos | Tecnología actual | Tecnología de pasta |
|---|---|---|
| Costo de capital, millones de dólares (Dls) | 1.12 | 1.53 |
| Costo de operación, millones de dólares (Dls $ton^{-1}$) | 33.94 (11.11) | 25 (6.57) |
| Costo mantenimiento a 50 años, millones de Dls | 47.88 | 35.71 |
| Costo total, millones de dólares (Dls) | 82.94 | 62.24 |

**Discusión final**

La selección del tratamiento empleando bacterias sulfato-reductoras concuerda con la metodología propuesta por de Younger et al. (2002) (Figura 7). Comparando los procesos propuestos (Tabla 4) de adición de $CaO$-$CaCO_3$ y SAVMIN parecieran, a simple vista, ser los más indicados para el tratamiento de los efluentes de la industria minera. Sin embargo, el primero sólo puede reducir las concentraciones de sulfatos hasta 1,200 mg $L^{-1}$ y al ser barato se puede utilizar como un pretratamiento para otro proceso, como el de los reactores biológicos. El proceso SAVMIN puede reducir las concentraciones de sulfatos a niveles muy bajos pero es necesario contar con todo un tren complejo de tratamiento, con la adición de reactivos adicionales y, además, tener una cantidad de sulfatos en la corriente de alimentación definida. Ambos procesos pueden remover parte de los metales presentes. Los procesos BaS y CESR son los procesos más caros. El primero necesita un tratamiento posterior para la recuperación de las sales de bario mediante una reducción térmica y el segundo produce gran cantidad de lodos. Este tipo de tecnologías de tratamiento químico ($CaO$-$CaCO_3$, SAVMIN, BaS y CESR) producen una gran cantidad de lodos y el desarrollo de nuevas tecnologías para reducir o reutilizar dichos lodos haría que estos tipos de tratamiento fueran más atractivos. Aunque las tecnologías de co-precipitación de calcio-aluminio son capaces de reducir las concentraciones de sulfatos a 500 mg $L^{-1}$, producen mucho más cantidad de lodo que la precipitación por hidróxidos. Implementar uno de estos sistemas requiere reducir la solubilidad del sulfato de calcio de 1,200 a 1,500 mg $L^{-1}$. Es necesario contar con un tratamiento terciario que involucraría tanques de mezclado, reactivos químicos, sedimentadores y manejo de sólidos. La cantidad de lodo formado en este tratamiento es el doble o triple comparado con el uso de la precipitación por sulfato de calcio y, por lo tanto, no es una tecnología atractiva para flujos de agua residual elevados. De los tratamientos por membranas o intercambio iónico, los procesos GYP-CIX y SPARRO son los más indicados para el tratamiento de aguas residuales de mina. Sus ventajas son que producen agua de alta calidad que puede ser reutilizada en el proceso o darles otra aplicación. Sus desventajas es la producción de salmuera que requiere un costo de disposición adicional. Los costos de operación de estos procesos pueden reducirse si se utiliza un pretatamiento tal como el de precipitación química.

El tratamiento mediante bio-reactores es la mejor manera de remover sulfatos por métodos biológicos. Los costos de operación del bio-reactor se pueden reducir si desarrolla una fuente de energía y de carbono alternativa. El tratamiento mediante procesos biológicos tiene el beneficio adicional de poder recuperar los metales vía precipitación de sulfuros y la cantidad de residuos producidos es mínima. Este proceso tiene también la ventaja de que al disminuir la concentración de sulfatos en el agua (disminuyendo las condiciones ácidas en el sistema), se reduce la cantidad

de cal adicionada para llevar a cabo la flotación en condiciones básicas disminuyendo así la cantidad de reactivos y de sólidos generados. La presencia de iones de calcio disminuye la rapidez de la activación de la esfalerita mediante $CuSO_4$ y activa la ganga sulfurosa, causando la precipitación de sulfato de calcio en las tuberías y ocasionando taponamientos. Los costos, tanto de capital como de operación de los diferentes tratamientos, son sólo estimaciones pues dependen del diseño específico según la cantidad y calidad de agua a tratar (concentración de metales y sulfatos en solución), modo de operación del equipo, necesidad de tratamientos adicionales (como la regeneración de resinas, sales de bario, etc.), los precios del mercado, costo de disposición de residuos y los costos de la mano de obra (Tabla 4).

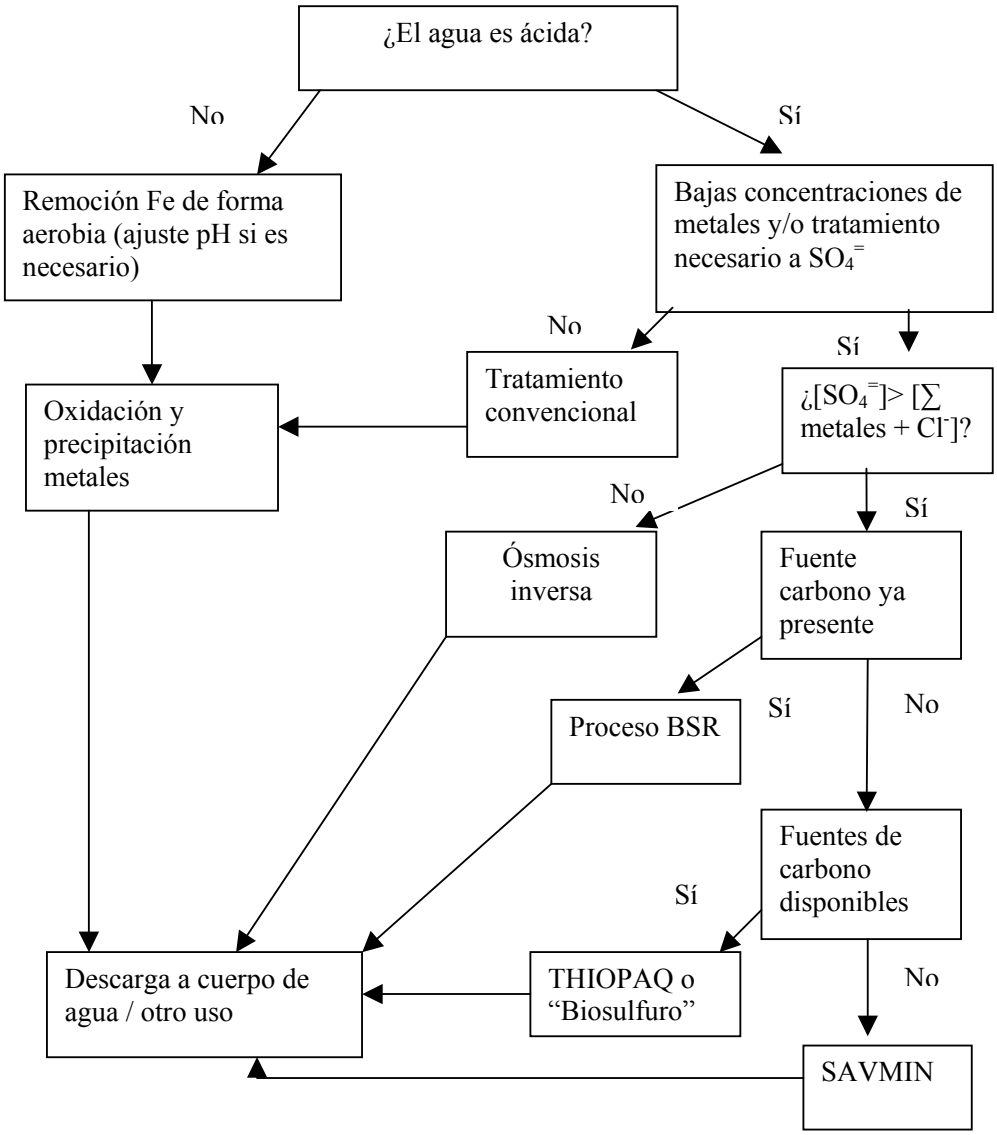



Figura 7. Metodología de selección para el tratamiento de efluentes mineros (modificado de Younger et al., 2002)

Tabla 4. Comparación de los tratamientos propuestos

| | $CaO$-$CaCO_3$ (Coulton et al., 2003; Geldenhuys et al., 2001) | BaS (García y González, 2004) | SAVMIN (Smit y Silbilski, 2002) | CESR (Anónimo, 2001b) | Bio-reactor |
|---|---|---|---|---|---|
| Pretratamiento | No | No | No | No | Sí |
| Agua alimentación ($SO_4$ mg $L^{-1}$) | 3,000 | 27,500 | 646 | 29,100 | 8,342 |
| Efluente ($SO_4$ mg $L^{-1}$) | 1,219 | 190 | 69 | 190 | 198 |
| Producción lodo | Elevado | Moderado | Moderado-elevado | Elevado | Baja-moderado |
| Seguimiento | Moderado-elevado | Elevado | Elevado | Elevado | Moderado-elevado |
| Mantenimiento | Bajo | Bajo | Bajo | Bajo | Moderado |
| Costo de capital (millones de dólares) | Desconocido (bajo) | 0.48 ($10^3 m^3$ $d^{-1}$) | 0.31 ($10^3 m^3$ $d^{-1}$) | Desconocido | 0.24 ($10^3 m^3$ $d^{-1}$) |
| Costo de operación (dólares) | 0.1 $m^{-3}$ | 0.26 $m^{-3}$ | 0.17 $m^{-3}$ | 0.79 $m^{-3}$ | 0.27 $m^{-3}$ |
| Ventajas | Remoción de metales (barato) | Bajas concentraciones de sulfatos en efluente<br>Recirculación BaS | Bajas concentraciones de sulfatos en efluente<br>Recirculación ettringita<br>Remoción de metales | Bajas concentraciones de sulfatos en efluente<br>Remoción de metales | Remoción de metales y recirculación de $H_2S$ y $CO_2$ |
| Desventajas | Baja remoción de sulfatos<br>Producción de lodos | Baja remoción de metales<br>Producción de lodos | Producción de lodos | Producción de lodos | Costo de fuente de carbón<br>Producción lodos |

Tabla 4.8. Comparación de los tratamientos propuestos (continuación)

| | Ósmosis inversa (Bowel, 2000) | SPARRO (Juby et al., 1996; Pulles et al., 1992) | Electrodiálisis (Buros, 1998; Contreras y Cárdenas, 2003) | Intercambio iónico (Robinson, 2003) |
|---|---|---|---|---|
| Pretratamiento | Sí | Sí | Sí | No |
| Agua alimentación ($SO_4$ mg $L^{-1}$) | 4,920 | 6,639 | 4,178 | 4,472 |
| Efluente ($SO_4^{=}$ mg $L^{-1}$) | 113 | 152 | 246 | <240 |
| Producción lodo | Bajo | Bajo | Bajo | Moderado |
| Seguimiento | Moderado | Moderado | Moderado | Moderado |
| Mantenimiento | Elevado | Elevado | Elevado | Moderado |
| Costo capital (millones de dólares) | 0.44-.053 | 0.52 | 0.56-0.67 | 0.33-0.37 |
| Costo de operación (dólares) | 0.88 | 0.22 | 0.48 | 0.6 |
| Ventajas | Gran calidad de agua | Gran calidad de agua<br>Mejora la vida de la membrana | Gran calidad de agua | Gran calidad de agua |
| Desventajas | Problemas de escalamiento<br>Baja vida de la membrana | Baja vida de la membrana | Problemas de escalamiento<br>Baja vida de la membrana | Producción de lodo |

**Conclusiones**

Considerando el objetivo de esta investigación, que era el de realizar una propuesta de reaprovechamiento integral del agua de proceso de una empresa minera empleando un tren de tratamiento, se puede concluir que:

Existen factores ambientales y económicos que fomentan la recirculación del agua para el proceso de flotación. Aunque la conservación de los cuerpos de agua es necesaria, el agua recirculada actualmente en la empresa en estudio produce efectos negativos en el proceso de reutilización, disminuyendo la recuperación y el grado del concentrado. Es importante controlar las propiedades físicas y químicas del jal acuoso, como son el tamaño de partícula, el grado de oxidación de las superficies de las partículas, pH, conductividad, concentración de oxígeno disuelto, temperatura de la pulpa, interacciones galvánicas y la activación por iones disueltos, para optimizar el proceso de separación y concentración y disminuir su impacto ambiental.

Existen varias tecnologías para el tratamiento de las aguas residuales y, de ellas, el tratamiento mediante bacterias sulfato-reductoras promete ser el más eficiente debido a sus bajos costos de operación y de mantenimiento y a su alta remoción de metales pesados en forma de sulfuros, obteniendo un agua con concentraciones de sulfatos menores a 250 mg $L^{-1}$ y de metales del orden de ppb en vez de ppm. Debe considerarse que dicha tecnología opera de manera óptima en intervalos de pH neutro.

Al estudiar el proceso de beneficio empleado en una empresa minera localizada en el Estado de México realizando visitas periódicas, fue posible conocer sus instalaciones, los reactivos utilizados así como sus cantidades, el medio molturante utilizado, así como el muestreo de agua en diferentes puntos. Esto permitió investigar las concentraciones de los metales y de los sulfatos presentes en las diferentes corrientes del proceso tomando muestras de agua en puntos seleccionados de la mina. Esta información analítica real permitió corroborar lo mencionado en el punto anterior. Con esta información puede decirse que es necesario dar un tratamiento al agua de recirculación para reducir las concentraciones de las especies inorgánicas mencionadas, para el mejoramiento del proceso de flotación y la disminución del posible impacto ambiental a los cuerpos de agua de los alrededores.

Al hacer una propuesta de reaprovechamiento del agua considerando la implementación de un equipo adicional y de un tratamiento útil para la remoción de contaminantes, se encontró que

- ✓ Existen varios equipos para eliminar agua de la pulpa. Entre ellos se encuentran los espesadores, los clarificadores, los hidrociclones y las centrífugas. En la mayoría de las industrias se prefiere la utilización de espesadores por su bajo costo y su fácil operación
- ✓ Al disminuir la cantidad de agua enviada a la presa de jales mediante el uso de un espesador, que disminuye el contenido de humedad en la descarga de un 80 a un 35%, se reduce la pérdida de agua por evaporación así como el consumo de agua fresca para su reposición
- ✓ La cantidad de compuestos orgánicos utilizados como sustratos en el tratamiento biológico propuesto debe ser balanceada con la concentración del metal y su acidez para asegurar la eliminación de los metales y no aumentar la carga de materia orgánica total en el efluente debido a que podría ocasionar efectos adversos en el proceso de flotación

- ✓ Las bacterias sulfato-reductoras son capaces de disminuir los sulfatos y producir "alcalinidad" a valores de pH hasta de 3.25 después de recibir un periodo de aclimatación, aunque es recomendable que el pH de la alimentación esté en condiciones neutrales para fomentar la actividad microbiana de dichas bacterias reduciendo los tiempos de proceso. Por ello, se considera recomendable tener un acondicionamiento previo
- ✓ Es posible recuperar sulfuros de cobre y zinc bajo diferentes condiciones de pH (2.8 y 3.5 respectivamente), mientras que es posible precipitar el níquel y el ión ferroso a un valor de pH de 6. Es importante hacer mención que la precipitación metálica mediante la generación de $H_2S$ biogénico depende, no sólo del pH sino también de la eficiencia del reactor anaerobio empleado (lecho de lodos, empacado, fluidificado, etc.)

## BIBLIOGRAFÍA

Allan, R.J. 1995. Impact of mining activities on the terrestrial and aquatic environments. En Salmons, W., Förstner, U., Mader, P.(ed). Heavy metals, problems and solutions. Springer-Verlag, Berlín, RFA. Pp. 120-140.

Anónimo. 2001b. A new process for sulfate removal from industrial waters**.** Consulta en las redes internacionales (consultada el 3 de noviembre, 2005): http://www.wateronline.com/Content/news/ article.asp?Bucket=Article&DocID=%7BC6903F1F-64DC-11D5-A772-00D0B7694F32%7D

Anónimo. 2001d. Sulfide precipitation. Consulta en las redes internacionales (consultada el 2 de noviembre, 2005):http://www.usace.army.mil/usace-docs/eng-manuals/em1110-14012/chap4. pdf

Archibald, F. 2005. Beneficial impacts of paste tailings on environmental hazard mitigation and engineering performance improvement. Department of Mining Engineering Ontario, Canadá. Consulta a las redes internacionales (consultada el 28 de octubre, 2005): http://mine.queensu.ca/people/faculty/Archibald/PeruEnvironment.pdf

Bernárdez, A. 2005. El agua en cifras. Consulta a las redes internacionales (consultada el 14 de mayo, 2005): http://www.cce.org.mx/cespedes/publicaciones/revista/revista_5/amaya.htm

BioteQ, 1999. Bioteq Environmental Technologies Inc. Consulta a las redes internacionales (consultada el 10 de julio 2005): http://www.bioteq.ca/technology.html

Bjorn, C., Laake, M., Lien, T. 1996. Treatment of acid mine water by sulfate reducing bacteria; results from a bench scale experiment. Wat. Res. 30(7):1617-1624.

Bowel, R.J. 2000. Sulphate and salt minerals: The problem of treating mine waste. Mining environmental Management. Consulta a las redes internacionales (consultada el 13 de febrero, 2006): http://www.srk.co.uk/pdfs/sulphat1.pdf

Boshoff, G., Duncan, J., Rose, P.D. 2004a. The use of micro-algal biomass as carbon source for biological sulfate reducing systems. Wat. Res. 38(11):2659-2666.

Boshoff, G., Duncan, J., Rose, P.D. 2004b. Tannery effluent as a carbon source for biological sulfate reduction. Water Res. 38(11):2651-2658.

Buros, O.K. 1998. The ABC's of desalting. En: INAP 2003. Treatment of sulphate in mine effluents. International Network for acid prevention. Lorax Environmental .Consulta en las redes internacionales (consultada el 3 de octubre, 2005): http://www.inap.com.au/ public_downloads/ Research_Projects/Treatment_of_Sulphate_in_Mine_Effluents_-_Lorax_ Report.pdf

Chang, S., Kyun, P., Shin, K., Hong, B.K. 2000. Biological treatment of acid mine drainage under sulfate reducing conditions with solid waste materials as substrate. Wat. Res. 34(4):1269-1279.

Chockalingam, E., Subramanian, S. 2005. Studies on removal of metal ions and sulfate reduction using rice husk and *Desulfotomaculum nigrificans* with reference to remediation of acid mine drainage. Chemosphere. En prensa.

Christensen, B., Laake, M., Lien, T. 1996. Treatment of acid mine water by sulfate reducing bacteria: Results from a bench scale experiment. Wat. Res. 30(7):1617-1624.

Contreras, C., Cárdenas, A. 2003. Design and construction of a laboratory scale electrodialyzer to separate lactic acid. Revista Ciencia e Ingeniería 24(1). Consulta a las redes internacionales (consultada el 13 de febrero de 2006 ): http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/antonioc/4.pdf

Costello, C. 2003. Acid mine drainage: Innovative treatment technologies. Consulta a las redes internacionales (consultada el 10 de junio, 2005): http://clu-in.org/download/studentpapers/ costello_amd.pdf

Coulton, R., Bullen, C., Dolan, J., Hallet, C., Wright, J., Marsden, C. 2003. Wheal Jane mine water active treatment plant design construction and operation. En Johnson, D. B., Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options a review. Science of the Total Environment. 338(1-2):3-14.

Dvorak, D.H., Hedin, R.S., Edenborn, H.M., McIntire, P.E. 1992. Treatment of metal contaminated water using bacterial sulfate reduction: Results from a pilot scale reactors. En Chang, S., Kyun, P., Shin, K., Hong, B.K. (2000). Biological treatment of acid mine drainage under sulfate reducing conditions with solid waste materials as substrate. Wat. Res. 34(4):1269-1279.

Elliot, P., Ragusa, S., Catchesiede, D. 1998. Growth of sulfate reducing bacteria under acidic conditions in an upflow bioreactor as a treatment system for acid mine drainage. Wat. Res. 32(12):3724-3730.

Frank, P. 2000. Bioremediation by sulfate reducing bacteria of acid mine drainage. UC Berkeley Department of Environmental Sciences. Berkeley, California, EEUUA.

García, B., González, M. 2004. Evaluación de materiales reactivos en la eliminación de sulfatos de aguas ácidas de minas. Aplicación a barreras reactivas permeables. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona. Consulta a las redes internacionales (consultada el 3 de noviembre, 2005): http://bibliotecnica.upc.es/PFC/arxius/migrats/34106-1.pdf

Geldenhuys, A.J., Maree, J.P., de Beer, M., Hlabela, P. 2001. An integrated limestone/lime process for partial sulphate removal. Conference on Environmentally Responsible Mininig in South Africa, Sept 2001. CSIR, Pretoria, Sudáfrica.

Genevieve, B., Yamasaki, H., Gould, D., Bedard, P. 1994. Use of cellulosic substrates for the microbial treatment of acid mine drainage. J. Environ. Qual. 23:111-116.

González-Sandoval, M.R. 2006. Generación de lixiviados ácidos de jales ricos en pirita. Tesis de maestría en Ingeniería (Ingeniería Ambiental, Sustancias y Residuos Peligrosos). Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, UNAM. México D.F. México.

Greene, A.C., Ogg, C.D., Lynch, K.M. Pope, P.B., Patel, B.K.C. 2004. Iron reducing bacteria- ecology, significance and potential uses. Conference proceedings. Bac-Min Conference. Australian Institute of Mining and Metallurgy. Brisbane, QLD. Australia.

Hulshoff Pol, L.W., Lens, P.N.L., Slams, A.J.M., Lettinga, G.1990. Anaerobic treatment of sulphate-rich waste waters. Biodegradation. 9:213-224

INEGI. 2004. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. México D.F: México. Consulta a las redes internacionales (consultada el 4 de abril, 2004): www.inegi.gob.mx

Johnson, N.W. 2003. Issues in maximisation of recycling of water in a mineral processing plant. Water in Mining Conference. Australian Institute of Mining and Metallurgy. Brisbane,QLD. Australia.

Juby, G.J.G., Schutte, C.F., van Leeuwen, J.W. 1996. Desalination of calcium sulphate scaling mine water: Design and operation of the Sparro process. En : Juby, G.J.G., Schutte,C.F. 1999 Membrane life in a seeded- slurry reverse osmosis system. Consulta a las redes internacionales (consultada el 17 de enero, 2006): http://www.wrc.org.za/archives/watersa%20archive/2000/April/1171.pdf

Kaksonen, A.H., Riekkola, L., Vanhanen, M.L, Puhakka, J.A. 2003. Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized bed treatment of acidic wastewater. Wat. Res. 37(2):255-266.

Klusman, R. W., Machemer, S. D. 1991. Natural processes of acidity reduction and metal removal from acid mine drainage. En Cohen, R. (2005). Use of microbes for cost reduction of metal removal from metals and mining industry wastes streams. Journal of Cleaner Production, en prensa.

Manahan, S.E. 2000. Environmental chemistry. 7a ed. Lewis Publishers. Nueva York,EEUUA.

Maree, J.P., Greben, H.A., de Beer, M. 2004. Treatment of acid and sulphate-rich effluents in an integrated biological/chemical process. Consulta a las redes internacionales (consultada el 7 de diciembre, 2005): http://www.wrc.org.za/downloads/watersa/2004/Apr-04/5.pdf

Maree, J.P., Strydom, W. 1987. Biological sulphate removal from industrial effluent in an upflow packed bed reactor. Water Res. 21(1):141-146.

Meintjes, C. 2001. Dry tailings disposal-increased production and potential water saving. En Mwale, A.H., Musonge, P., Fraser, D.M. 2005. The influence of particle size on energy consumption and water recovery in comminution and dewatering systems. Minerals Engineering. 18(9):915-926.

Metcalf y Eddy. 1991. Wastewater engineering treatment disposal reuse. 3a. ed. McGraw Hill. Nueva York, EEUUA.

Moosa, S., Nemati, M., Harrison, S.T.L. 2002 A kinetic study on anaerobic reduction of sulphate. Part I. Effect of sulphate concentration. Chemical Engineering Science. 57(14):2773-2780.

Moosa, S., Nemati, M., Harrison, S.T.L. 2005 A kinetic study on anaerobic reduction of sulphate. Part II. Incorporation of temperature effects in the kinetic model. Chemical Engineering Science. 60:3517-3524.

Mwale, A.H., Musonge, P., Fraser, D.M. 2005. The influence of particle size on energy consumption and water recovery in comminution and dewatering systems. Minerals Engineering. 18(9):915-926.

Newman, P. 2003. Paste answer to dam problems. En: Brown, E.T. (2003). Water for a sustainable minerals industry - A review. Water in Mining Conference. Australian Institute of Mining and Metallurgy. Brisbane,QLD. Australia.

Olivares, H., Hidalgo, J. 2001. Anuario estadístico de la minería en el Estado de México. Instituto de Fomento Minero y Estudios Geológicos del Estado de México. Toluca, México, México.

Pacheco-Gutiérrez, L.A. 2006. Propuesta de reaprovechamiento integral del agua de proceso de una empresa minera empleando sistemas biológicos anaerobios. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Química, procesos). Premio IMIQ a la Mejor Tesis en Ingeniería Química 2006. México D.F. México.

Pacheco-Gutiérrez, L.A., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.C. 2006. Uso del agua en una industria minera / Water use in the mining industry. Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ, México). 21(2):76-81.

Peters, R.W., Ku, Y. 1985. Batch precipitation studies for heavy metal removal by sulphide precipitation. En: Lens, P., Hulshoff, P. L. (2002). Environmental Technologies to treat sulfur pollution - Principles and engineering. Edición IWA, Londres, Inglaterra.

Pulles, W., Juby, G.J.B., Busby, R.W. 1992. Development of a slurry precipitation and recycle reverse osmosis (SPARRO) technology for desalinating scaling mine waters. Wat. Sci. Tech. 25(10):177-193.

Rao, S.R., Finch, J.A. 1988. A review of water re-use in flotation. Minerals Engineering. 2(1):65-85.

Robinson, R.E. 2003. The Amanzi concept for acid mine drainage. Consulta a las redes internacionales (consultada el 13 de febrero, 2006): http://www.scienceinafrica.co.za/2003/may/amd.htm

SE. 2005. Consulta a las redes internacionales (consultada el 1 de abril, 2005): http://www.economia.gob.mx/ USGS, 2004, Mineral Commodity Summaries, abril, para México: Dirección General de Minas, junio 2004, Secretaría de Economía, Poder Ejecutivo Federal. México D.F. México.

Shayegan, J., Ghavipanjeh, F.M, Mirjafari, P. 2005. The effect of influent COD and upward flow velocity on the behaviour of sulphate reducing bacteria. Process Biochemistry. 40(7):2305-2310.

Smit, J., Silbilski, U.E. 2002 Pilot plant study to treat typical gold mine minewater using the Savmin process. Water in Mining Conference. Australian Institute of Mining and Metallurgy. Brisbane, QLD. Australia.

Smith, R.W., Miettinen, M. 2005. Microorganisms in flotation and flocculation - future technology or laboratory curiosity? Conference Proceedings. Centenary of Flotation Australian Institute of Mining and Metallurgy. Symposium Brisbane, QLD. Australia.

Smul, A., Goethals, L., Verstraete, W. 1999. Effect of COD to sulphate ratio and temperature in expanded–granular-sludge–blanket reactors for sulphate reduction. Proc. Biochem. 34(4):407-416.

Sofrá, F., Boger, D. 2002. Environmental rheology for waste minimisation in the minerals industry. Chemical engineering Journal. 86:319-330.

Tsukamoto, T. K., Miller, G.C. 1999. Methanol as a carbon source for microbial treatment of acid mine drainage. Wat. Res. 33(6):1365-1370.

Wako, N., Takahashi, T., Sakurai, Y., Shiota, H. 1979. A treatment of acid mine water using sulfate reducing bacteria. En: Tsukamoto, T. K., Miller, G.C. (1999). Methanol as a carbon source for microbial treatment of acid mine drainage. Wat. Res. 33(6):1365-1370.

Weijma, J., Copini, C.F.M., Buisman, C.J.N., Schultz, C.E. 2001. Biological recovery of metals, sulfur and water in the mining and metallurgical industry. En: Lens, P., Hulshoff, P. L. (2002). Environmental technologies to treat sulfur pollution - Principles and engineering. Edición IWA, Londres Inglaterra.

Wels, C., Roberston, McG. 2003. Conceptual model for estimating water recovery in tailings impoundments. En: Mwale, A.H., Musonge, P., Fraser, D.M. (2005). The influence of particle size on energy consumption and water recovery in comminution and dewatering systems. Minerals Engineering. 18(9):915-926.

White, D. 1995. The physiology and biochemistry of prokaryotes. En: Tsukamoto, T. K., Kiillion, H.A., Miller, G.C. (2004). Column experiments for microbiology treatment of acid mine drainage: Low temperature, low pH, and matrix investigations. Wat. Res. 38(6):1405-1418.

White, C., Gadd, G.M. 1996. Mixed sulphate reducing bacterial cultures for bioprecipitation of toxic metals: Factorial and response surface analysis of the effects of dilution rates, sulphate an substrate concentration. Microbiology. 142:2197-2205.

Yamaguchi, T., Yamazaki, S., Uemura, S., Tseng, I., Ohashi, A., Harada, H. 2001. Microbial ecological significance of sulfide precipitation within anaerobic granular sludge revealed by micro electrodes study. Wat. Res. 35(14):3411-2417.

Younger, P.L., Banwart, S.A., Hedin, R. 2002. Mine water hydrology, pollution, remediation. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Países Bajos (Holanda).

# HAZARDOUS SUBSTANCES AND RESIDUES

# SUBSTANCIAS y RESIDUOS PELIGROSOS

*SyRP-01*

# Evaluation of one alternative of phytoextraction of aluminum present on potability sludge

# Evaluación de una alternativa de fitoextracción del aluminio presente en lodos de potabilización

**Amalia PANIZZA-DE-LEÓN[2], Alejandro ALDAMA-OJEDA[3], Carmen DURÁN-DE-BAZÚA[4], Alicia CHACALO-HILU[5], Mabel VACA-MIER[6].**

## Abstract

The phytoextraction of aluminum was evaluated by a factorial experiment with two categorical factors and three repetitions. The factors were: type of substrate and pH of the irrigation water. The levels of the factor type of substrate were: 100% sludge and 0% black earth (L), 50% sludge and 50% black earth (L + T) and 100% black earth (T). The levels of irrigation water pH considered were 4.2 and 7.0. The variables analyzed were percentage of emergence and aluminum content in the aerial biomass in plants of *Letuca sativa*. The treatment single with sludge (100% ) did not allow the growth of the vegetal species. The percentage of emergence determined at the 2nd, 5th and 21st days resulted to be the highest for treatment L + T. The percentage of aluminum content in vegetal tissue in dry base (d.b.). We found that if irrigation water had pH = 4.2, the biomass presented 7.9 mg Al/g d.b and if pH = 7.0 the biomass presented 4.8 mg Al/g d.b. These values correspond to the treatment L + T, that resulted to be greater than the values found in plants grown over a 100% black earth.

**Key words:** phytoextraction, aluminum, potability sludge

## Introduction

Water purification as an industrial process require the use of substances rich in metals, such as aluminum salts. The purification of water using these substances implies the generation of an important amount of semisolids residues generically known as sludge (NOM-004-SEMARNAT-2002). Sludge with aluminum sulphate can release aluminum and contribute to help the pollution of soils and waters. During a long time the aluminum has been considered nontoxic and innocuous for human beings, however, it has been demonstrated that it can produce adverse effects in aquatic plants, animals and human beings (Becaria et al.,2002, Nesse et al., 2003, Osinska et al., 2004, Farina et al., 2005, Fenwick et al., 2005, Gupta et al., 2005).

[2] Estudiante de Doctorado del Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental de la Universidad Nacional Autónoma de México

[3] Profesor investigador del Departamento de Sistemas de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, UAM-A

[4] Profesora investigadora y Coordinadora Global del Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental de la Universidad Nacional Autónoma de México

[5] Profesora investigadora del Departamento de Energía de la Universidad Autónoma Metropolitana, UAM-A

[6] Profesora investigadora y Coordinadora del Programa de Posgrado en Ciencias e Ingeniería Ambientales de la Universidad Autónoma Metropolitana, UAM-A

The phytoextraction of metals is a phytocorrection measurement, and it consists of using plants and trees to clean the polluted soil and the water. It is a passive technique, esthetically pleasant, takes advantage of the use of solar energy, and it is possible to be used in combination with other methods for cleaning the environment (EPA, 1996 542 –F- 96-025). Baker *et al.*(2000) report approximately 400 species are considered as metal hyperaccumulator. Mossor-Pietraszewska (2001) reports that some plants can accumulate aluminum in their tissue. According to Blaylock and Huang (2000) three factors are determinant in the phytoextraction process. These are the selection of the site, solubility of the metal and its availability for plants, and the ability whereupon the plants can accumulate the metal in their tissue. The solubility of aluminum is increased when pH is acid, most of the plants contain up to 0.2 mg of Al /g d.b., but some plants contain 10 times more and are considered an accumulator of aluminum (Mossor-Pietraszewska, 2001).

In this investigation, *Letuca sativa* (lettuce) plants were used in order to extract aluminum content in sludge of a plant of potabilization of water and then to be able to evaluate if the phytoextraction is an alternative valid to deal with this type of residues.

**Methods**

The experiment was installed in Laboratory 303 (Building E) in the School of Chemistry at the National Autonomous University of Mexico (UNAM), started on January 18$^{th}$ and finished on February 21$^{st}$ 2006. Cubical flowerpots of approximated dimensions 6 cm x 6 cm x 6 cm were used, which were covered with black plastic bags to avoid leaching. In each flowerpot were placed 65 g the substrate and 5 seeds of lettuce. The species used was Black Seeded Simpson, (lot 25ww483XBME) with a purity of 99.85%, 0.0% of inert and 90% germination produced by Lone Star Seed Co. Inc., 119 W. The Chapelle Street, San Antonio, TX, 78204-1944 the USA. The substrates were obtained with different combinations of sludge and commercial black earth. The sludge contained 24.4% of aluminum content dry base, and came from the water purification treatment.

The design was factorial with two categorical factors, that is 6 treatments with 3 replicates. Factor 1 is type of substrates, with 3 levels: 100% sludge and 0% black earth **L,** 50% sludge and 50% black earth (**L + T),** black earth (100% black earth) representing the control **T.** Factor 2 is pH of irrigation water with two levels: pH = 4.2 and pH = 7.0 (Table 1).

Table 1. Levels of the factor

| Treatments | pH = 4.2 | pH = 7.0 |
|---|---|---|
| L | 3 r | 3 r |
| L+T | 3 r | 3 r |
| T | 3 r | 3 r |

L: sludge, L+T: 50% sludge and 50% earth, T: 100% earth, r: repetitions

The percentage of emergency was determined at the 2$^{nd}$, 5$^{th}$, 7$^{th}$, 8$^{th}$, 9$^{th}$, 11$^{th}$, 16$^{th}$, 20$^{th}$ and 21$^{st}$ days with the following formula:

% emergence = (number of seeds emerging / total seed number seeded)* 100

The production of dry matter was calculated at the end of the experiment. The aerial part was draw away from the plants and were placed within the oven at 105°C by a 24 h period and afterwards was weighed.

The aluminum contents was determined by spectrophotometry induced with plasma, in an equipment brand Perkin-Elmer Optima 4300 DV Optical Emission Spectrometer. The samples were digested previously with regal water in a microwave oven brand Berghof model MWS-1, run through two sequential programs with the characteristics described in Table 2.

Table 2. Programs of microwaves

| Characteristics | Program 1 | Program 2 |
|---|---|---|
| Power | 80% | 10% |
| "P-band" | 20 | 20 |
| d°C/dt | 10 | 10 |
| Temperature, °C | 220 | 100 |
| Time, min | 30 | 20 |

P-band: specification of the equipment, d: differential

**Results and discussion**

**Percentage of emergence**

An analysis of variance (ANOVA) run on percentage of emergence revealed significance for substrate by the 2nd, 5th and 21st days ($F^*$= 18.00, p = 0.0028, $F^*$= 26.67, p = 0.0009 and $F^*$= 8.17, p = 0.0212 respectively). Table 3 shows significant differences for treatments. Treatment L+T presented greater percentage of emergence by 2nd, 5th and 21st days than the treatment T.

The two levels of irrigation water pH (4.2 and 7.0) did not seem to have an effect on the percentage of emergence in the studied period. Probably the characteristics of sludge allowing to catch and to retain the water in the ground could be advantageous for the germination of the seeds. A greater amount of humidity contained in the flowerpots with L+T bettered seeds germination in a greater amount. Treatments with 100% sludge (L) did not present plants growth. In this case, probably the excess of water did not permit the seeds tissues to receive sufficient oxygen to germinate and so they became rotted.

Table 3. Percentage of emergency of the plants

| | Percentage of emergency | | |
|---|---|---|---|
| Days | 2 | 5 | 21 |
| L | 0 c | 0 c | 0 c |
| L+T | 50 a | 83.33 a | 90.0 a |
| T | 10 b | 16.66 b | 66.0 b |

L: 100% sludge, T: 100% earth, L+T: 50% sludge, 50% earth. The letters indicate significant differences ($\alpha = 0.05$) within the column

**Production of dry matter**

An analysis of variance for production of dry matter did not yield significance for any of the factors. The mean value of production of dry matter for treatments was: L = 0.0 g, L+T = 0.004 g and T = 0.007 g. Percentage of humidity mean value of the samples of lettuce plants was of 92.7%. A low yield of dry matter was due to a limited solar energy.

**Aluminum content in plants**

Table 4 presents aluminum content in plant expressed as a mg Al/g d. b. Treatments L + T presents higher concentrations than treatments T.

Table 4. Aluminum content in plants

| Aluminum content in plants | | |
|---|---|---|
| Treatments | pH irrigation water | mg Al/g d. b. |
| L+T | 4.2 | 7.9 |
| L+T | 7.0 | 4.8 |
| T | 4.2 | 0.0 |
| T | 7.0 | 0.0 |

L: 100% sludge, T: 100% black earth, L+T: 50% sludge, 50% black earth

Treatments with L+T showed a higher content of aluminum for a lower irrigation water pH. This is due to the fact that the aluminum is more available for values of acids pH.

Nevertheless, an analysis of variance for aluminum content in plants indicates a marginal significance for substrate (F * = 3,66 and p = 0,0919) and did not yield significance for irrigation water pH, neither for the interaction between these two factors, (F * = 0,25 and p = 0,628, F * = 0,21 and p = 0,657 respectively). We can say with a 90% confidence (not with a 95% confidence) that there are significant differences between the aluminum content found in plants over L + T and plants over T.

Aluminum content found in lettuce plants are similar to those released by Barceló and Poschenrieder (2003); 6800 mg/kg in *Miconia lutescens* and 10000 mg/kg in *Melastoma malabathricumde*.

**Conclusion**s

Single sludge did not allow proliferation of plants and, therefore, there was no phytoextraction. We cannot say that is due to chemical characteristics of sludge, but probably it may be due to their physical characteristics, such as the capacity to retain water.

For mixture L+T it was observed that the lettuce plants managed to retire aluminum content away from substrate at a rate of 7,9 mg Al/g d .b., when the water irrigation pH= 4,2 and at a rate of 4,8 mg Al/g d. b. when the irrigation water pH = 7,0. Although these differences are not significant for $\alpha = 0.05$.

These results suggest that sludge aluminum mixed with ground could be phytoextracted with hyperaccumulator plants. The amount of aluminum content phytoextracted will depend on the species selected and the conditions of extraction defined in future experiments.

Since the lettuces absorbed aluminum, this condition disqualifies for the human or animal consumption. For this reason, it is necessary to look for an alternative final discharge of accumulating plants once harvested, for example incinerating and cocooning them.

**Acknowledgements**
To Project PAPIIT-UNAM (IN 103403, 2003-2005) for financing part of the investigations and for granting a masters scholarship. To Abelardo González-Aragón for the supply of potability sludges. To Ciro Marquez-Herrera (MSc) for its suggestions and collegial support in metal determinations. To Landy Irene Ramírez-Burgos (MSc) and Marisela Bernal-González (MSc) for analytical support of different research phases. To the Metropolitan Autonomous University (UAM) and the National Autonomous University of Mexico (UNAM) as institutions. To all the personnel of the PECEC laboratories.

## Evaluación de una alternativa de fitoextracción del aluminio presente en lodos de potabilización

**Resumen**
La fitoextracción del aluminio se evaluó mediante un experimento factorial con dos factores y tres repeticiones. Los factores fueron: tipo de sustrato y pH del agua de riego. Los niveles del factor tipo de sustrato eran: 100% lodos y 0% de tierra negra (L), 50% de lodos y 50% de tierra negra (L + T) y 100% tierra negra (T). Los niveles del factor pH del agua de riego fueron: 4.2 y 7.0. Se analizaron las siguientes variables respuesta: porcentaje de emergencia y contenido de aluminio en la biomasa aérea de plantas de *Letuca sativa*. Se concluyó que los tratamientos que poseían lodos al 100% no permitieron el crecimiento de la especie vegetal. El porcentaje de emergencia determinado a los 2, 5 y 21 días fue superior para el tratamiento L + T. En cuanto al porcentaje de aluminio en los tejidos vegetales (b.s.), se encontró que si el agua de riego tenía un pH = 4.2, en la biomasa había 7.9 mg Al/g b.s. y si el pH era de 7.0, la biomasa presentaba 4.8 mg Al/g b.s. Estos valores corresponden al tratamiento L + T y fueron superiores a los valores encontrados en las plantas que crecían sobre 100% de tierra negra.

**Palabras claves:** fitoextracción, aluminio, lodos de potabilización

### Introducción

Los procesos industriales, entre ellos la potabilización de agua, requieren del uso de sustancias ricas en metales, tales como las sales de aluminio. La potabilización del agua empleando estas sustancias, implica la generación de una importante cantidad de residuos semisólidos, genéricamente conocidos como lodos. Los lodos con sulfato de aluminio pueden liberar el aluminio y contribuir de manera importante a la contaminación de los suelos y de las aguas (NOM-004-SEMARNAT-2002). Durante mucho tiempo el aluminio fue considerado no tóxico y, en especial, inocuo para los seres humanos; sin embargo, se ha demostrado que puede producir

efectos adversos en plantas, animales acuáticos y seres humanos, cuando se libera al ambiente (Becaria et al.,2002, Nesse et al., 2003, Osinska et al., 2004, Farina et al., 2005, Fenwick et al., 2005, y Gupta et al., 2005). La fitoextracción de metales es una medida fitocorrectiva, y consiste en utilizar plantas y árboles para limpiar el suelo y el agua contaminados. Es una técnica pasiva, estéticamente agradable, que aprovecha la energía solar y se puede utilizar en combinación con otros métodos de limpieza del ambiente o sola (EPA, 1996 542 –F- 96-025).

Baker *et al.* (2000) sugieren que existen aproximadamente 400 especies terrestres hiperacumuladoras de metales tóxicos, Mossor–Pietraszewska (2001) reporta que existen algunas plantas que pueden acumular aluminio en sus tejidos. Según Blaylock y Huang (2000) existen tres factores determinantes en el éxito de un proceso de fitoextracción: la selección del sitio donde se va a llevar a cabo el proceso, la solubilidad del metal y su disponibilidad para las plantas, y la habilidad con que las plantas pueden acumular el metal en sus tejidos. La solubilidad del aluminio se incrementa cuando el pH es ácido, la mayoría de las plantas contienen hasta 0.2 mg de Al/g b.s., pero algunas plantas contienen 10 veces más y son consideradas acumuladoras de aluminio (Mossor–Pietraszewska, 2001).

En esta investigación se utilizaron plantas de *Letuca sativa* (lechuga) con el objetivo de extraer el aluminio presente en los lodos provenientes de una planta de potablización de agua y de esta manera poder evaluar si la fitoextracción es una alternativa válida para tratar este tipo de residuo.

**Métodos**

Esta etapa se realizó en el Laboratorio 303 del Conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM, entre el 18 de enero y el 21 de febrero de 2006. Se utilizaron macetas cúbicas de aproximadamente 6 x 6 x 6 cm, las cuales fueron forradas con nylon negro para evitar la salida de los lixiviados, en cada maceta se colocaron 65 g del sustrato correspondiente y se sembraron 5 semillas de lechuga. La semilla de lechuga (*Letuca sativa)* utilizada fue Black Seeded Simpson, (lote 25ww483XBME) con una pureza de 99.85%, con 0.0% de inertes y con un porcentaje de germinación de 90%, producida por Lone Star Seed Co. Inc., 119 W. La Chapelle Street, San Antonio, TX, 78204-1944 USA. Los sustratos se obtuvieron con diferentes combinaciones de lodos y tierra negra comercial, los lodos contenían 24.4% de aluminio en base seca, y provenían del tratamiento de potabilización del agua.

El diseño fue del tipo factorial con dos factores categóricos, se tienen 6 tratamientos con 3 repeticiones. El factor 1 es tipo de sustratos, con 3 niveles: 100% lodos y 0% tierra negra **(L),** 50% lodos y 50% tierra negra (**L + T),** tierra negra (100% tierra negra) representando al control **T.** El factor 2 es pH del agua de riego con dos niveles: pH = 4.2 y pH = 7.0 (Cuadro 1).

Cuadro 1. Niveles del factor

| Tratamientos | pH = 4.2 | pH = 7.0 |
|---|---|---|
| L | 3 r | 3 r |
| L+T | 3 r | 3 r |
| T | 3 r | 3 r |

L: lodos, L+T: 50% lodos y 50% tierra, T: 100% tierra, r: repeticiones

El porcentaje de emergencia se determinó a los 2, 5, 7, 8, 9, 11, 16, 20 y 21 días con la siguiente fórmula: $\%emergencia = \frac{semillas\ emergidas}{semillas\ sembradas} * 100$

La producción de materia seca se calculó al final del experimento, se extrajo la parte aérea de las plantas, se colocaron dentro de la estufa a 105°C durante 24 h y posteriormente se pesaron.

El contenido de aluminio se determinó por espectrofotometría inducida con plasma, en un equipo Perkin-Elmer Optima 4300 DV Optical Emission Spectrometer, previamente las muestras se digirieron con agua regia en un horno de microondas marca Berghof modelo MWS-1, realizando dos programas secuenciales que tenían las características descritas en el Cuadro 2.

Cuadro 2. Programas de microondas

| Características | Programa 1 | Programa 2 |
|---|---|---|
| Potencia | 80% | 10% |
| "P-band" | 20 | 20 |
| d°C/dt | 10 | 10 |
| Temperatura, °C | 220 | 100 |
| Tiempo, min | 30 | 20 |

P-band: especificación del equipo, d: diferencial

**Resultados y discusión**

**Porcentaje de emergencia**

El análisis de varianza que se realizó para estudiar la variabilidad del porcentaje de emergencia, indica que existió significancia para el factor sustrato en los días 2, 5 y 21 ($F^*$= 18.00, p = 0.0028, $F^*$= 26.67, p = 0.0009 y $F^*$= 8.17, p = 0.0212). En el Cuadro 3 se puede observar que existieron diferencias significativas para los tratamientos utilizados y los tratamientos con L+T presentaron mayores porcentajes de emergencia al día 2, 5 y 21 que los tratamientos con tierra (T). El agua de riego con diferente pH (4.2 y 7.0) no parece tener efecto sobre el porcentaje de emergencia en el período estudiado. Probablemente las características de los lodos que le permiten captar y retener el agua en el suelo pudieron ser ventajosas para la germinación de las semillas. La alta humedad contenida en las macetas con L+T favoreció que las semillas germinaran en mayor cantidad. Los tratamientos con lodos al 100% (L) no presentaron crecimiento de plantas, en este caso, probablemente el exceso de agua favoreció que los tejidos de las semillas no recibieran suficiente oxígeno como para germinar y se pudrieran.

Cuadro 3. Porcentaje de emergencia de las plantas

| Porcentaje de emergencia | | | |
|---|---|---|---|
| Días | 2 | 5 | 21 |
| L | 0 c | 0 c | 0 c |
| L+T | 50 a | 83.33 a | 90.0 a |
| T | 10 b | 16.66 b | 66.0 b |

L: 100% lodos, T: 100% tierra, L+T: 50% lodos, 50% tierra. Las letras indican diferencias significativas (α = 0.05) dentro de la columna

**Producción de materia seca**

El análisis de varianza para estudiar la variabilidad de la producción de materia seca, no da significancia para ninguno de los factores: sustratos y pH del agua de riego. La media de la producción de materia seca de los tratamientos fue: L = 0.0 g, L+T = 0.004 g y la de T = 0.007 g. y el porcentaje de humedad promedio de las muestras de plantas de lechuga fue de 92.7%. La producción de materia seca fue muy baja en general, debido principalmente a la falta de iluminación en el lugar donde se desarrolló la prueba.

**Contenido de aluminio en las plantas**

En el Cuadro 4 se presenta el contenido de aluminio en las plantas expresado como mg Al/g b.s. Se puede observar que los tratamientos que contenían lodos presentaban concentraciones superiores a los tratamientos que sólo tenían tierra.

Para el caso de los tratamientos con L+T se observa claramente que a menor pH del agua de riego mayor contenido de aluminio en las plantas. Esto se debe a que el aluminio se encuentra en mayor disponibilidad a valores de pH más ácidos. Sin embargo, cuando se realiza el análisis de varianza para estudiar la variabilidad de contenido de aluminio en las plantas éste indica que hay una significancia marginal para el factor: tipo de sustrato ($F^*$= 3.66 y p = 0.0919) y no presenta significancia para el factor pH del agua de riego, ni para la interacción entre los factores, ($F^*$= 0.25 y p = 0.628, $F^*$= 0.21 y p = 0.657 respectivamente). Se podría decir con un 90% de confianza (no así con un 95% ) que existieron diferencias significativas entre la cantidad de aluminio que se encontró en las plantas que estaban creciendo sobre L+T y las plantas que estaban creciendo sobre T. Los valores de aluminio que se encontraron en las plantas de lechuga son similares a los que mencionan Barceló y Poschenrieder (2003); en *Miconia lutescens* se reportan 6800 mg/kg y 10000 mg/kg en *Melastoma malabathricumde.*

Cuadro 4. Contenido de aluminio en las plantas

| Contenido de aluminio en plantas | | |
|---|---|---|
| Tratamiento | pH del agua de riego | mg Al/g b.s. |
| L+T | 4.2 | 7.9 |
| L+T | 7.0 | 4.8 |
| T | 4.2 | 0.0 |
| T | 7.0 | 0.0 |

L: 100% lodos, T: 100% tierra, L+T: 50% lodos, 50% tierra

**Conclusiones**

El lodo solo no permitió la proliferación de plantas y, por tanto, no hubo fitoextracción. No se puede afirmar que esto se deba a sus características químicas pero sí probablemente a sus características físicas: su capacidad para retener agua pudre las semillas que ahí se depositan.

En la mezcla L+T (50% lodo y 50% tierra negra) se observó que las plantas de lechuga lograron retirar aluminio del sustrato a razón de 7.9 mg Al/g b.s., cuando el agua de riego tenía pH = 4.2 y de 4.8 mg Al/g b.s. cuando el agua de riego tenía pH = 7.0, si bien estas diferencias no son significativas si se utiliza un $\alpha = 0.05$.

Los resultados sugieren que el aluminio del lodo mezclado con suelo podría fitoextraerse con plantas hiperacumuladoras, la cantidad dependerá de la especie que se seleccione y de las condiciones de extracción que se definan en experimentos futuros.

Dado que las lechugas absorbieron aluminio, esta condición las inhabilita para el consumo humano o animal. Por tal motivo, es necesario buscar una alternativa de disposición final para las plantas acumuladoras una vez cosechadas, como por ejemplo incinerarlas y encapsularlas.

## Agradecimientos

Al Proyecto PAPIIT (IN 103403 2003-2005) por financiar parte de las investigaciones y otorgar una beca de maestría a la primera autora. Al Ing Abelardo González-Aragón por realizar gestiones para conseguir los lodos de potabilización. Al M en C. Ciro Márquez-Herrera por sus ideas y apoyo en las determinaciones de metales. A la M. en C. Landy Irene Ramírez Burgos y a la M. en C. Marisela Bernal González por apoyar en diferentes fases analíticas. A la Universidad Autónoma Metropolitana y a la Universidad Autónoma de México por su apoyo institucional. A todo el personal del laboratorio.

## Referencias / References

**Baker A., McGrath S., Reevers R., Smith J. 2000**. Metal Hyperaccumulator Plants: A Review of the Ecology and Physiology of a Biological Resource for Phytoremediation of Metal Polluted Soils. In: Phytoremediation of Contaminated Soils and Waters. Norman Terry, Gary Bañuelos eds. ISBN: 1-56670-450-2. Lewis Publishers Washington, DC, EEUU, pp 85-107.

**Barceló J., Poschenrieder C. 2003.** Phytoremediation: principles and perspectives. Contributions to Science, 2(3):333-334.

**Becaria A., Campbell A., Bondy S.C. 2002.** Aluminium as a toxicant. Toxicol. Ind. Health. 18(7):309-320.

**Blaylock M.J., Huang J.W, 2000.** Phytoextraction of metals. In Phytoremediation of toxic metals. Using Plants to Clean Up the Environment. Cap. 5. Raskin Ilya, Burt D. Ensley. ISNB: 0-471-19254-6. Ed. John Wiley & Sons. Nueva York. EEUU.

**EPA. 1996.** Guía del Ciudadano: Medidas Fitocorrectivas. Ficha tecnológica EPA 542-F-96-025.. Organismos para la Protección del Medio Ambiente. Washington, D.C. EEUU.

**Farina M., Rotta L.N., Soares F.A., Jardim F., Jacques R., Souza D.O., Rocha J.B. 2005.** Hematological changes in rats chronically exposed to oral aluminium. Toxicology. 209(1):29-37.

**Fenwick S., Roberts E.A., Mahesh B.S., Roberts N.B. 2005.** In end-stage renal failure, does infection lead to elevated plasma aluminium and neurotoxicity? Implications for monitoring. Annals Clin. Biochem. 42(2):149-152.

**Gupta V.B., Anitha S., Hegde M.L., Zecca L., Garruto R.M., Ravid R., Shankar S.K., Stein R., Shanmugavelu P., Jagannatha Rao K.S. 2005.** Aluminum in Alzheimer's disease: Are we still at a crossroad? Cell. Mol. Life Sci. 62(2):143-58.

**Mossor–Pietraszewska T. 2001.** Effect of aluminium on plant growth and metabolism. Acta Biochimica Polonica. 48 (3):673-686.

**Nesse A., Garbossa G., Pérez G., Vitorri D., Pregi N. 2003.** Aluminio: ¿Culpable o Inocente? Química Viva. 2(1):10-15.

**NOM-004–SEMARNAT–2002.** Protección Ambiental – Lodos y Biosólidos - Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final. NORMA OFICIAL MEXICANA. SEMARNAT. México, D.F. México.

**Osinka E., Kanonuik D., Kusiak A. 2004.** Aluminium hemotoxicity mechanisms. Ann. Univ. Maria Curie Sklodowska [Med]. 59(1):411-416.

*SyRP-02*

# Sugarcane processing pollution problems: Substitution of Pb compounds during clarification procedures

# Problemas de contaminación en el proceso de la caña de azúcar: Substitución de compuestos de Pb durante los procedimientos de clarificación

**Laura Rocío ESPINOSA-CERVANTES**
**María del Carmen DURÁN-DOMÍNGUEZ-DE-BAZÚA**
**Landy Irene RAMÍREZ-BURGOS**

Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM, Paseo de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México D.F. Correo-e (E-mail): mcduran@servidor.unam.mx

**Resumen**
En los laboratorios de control de calidad de los ingenios azucareros para el análisis de la materia prima (caña de azúcar) y de control de proceso, para la clarificación de muestras de soluciones azucaradas y jugos se emplea subacetato de plomo, que es un clarificador excelente para la industria azucarera. Sin embargo, debido al impacto que el plomo causa al ambiente, es catalogado como tóxico y peligroso, por lo cual constituye una fuente de contaminación ambiental. Actualmente, se ha planteado en la industria azucarera el uso de sales de aluminio para sustituir al subacetato de plomo. El jugo obtenido en la etapa de molienda en el proceso de obtención de azúcar a partir de caña es de carácter ácido (pH aproximado: 5.2). Este jugo se somete a un proceso de clarificación, donde hay un cambio de pH con el objetivo de minimizar las posibles pérdidas de sacarosa adicionando hidróxido de calcio. Es en este punto donde los químicos de control de calidad toman muestras para verificar el contenido de sacarosa en el laboratorio para, con ello, efectuar los pagos a los proveedores de la materia prima (cañeros). Esta investigación pretende demostrar que el alcohol etílico, aunque es una sustancia de carácter volátil e inflamable, por ser menos peligrosa que el plomo y el aluminio en el ambiente, puede evitar el uso de reactivos contaminantes y tóxicos y usarse para la clarificación de los jugos obtenidos de la caña de azúcar.

Palabras clave: Compuestos de Pb, compuestos de Al, etanol, clarificación de jugos de caña

## Antecedentes

El azúcar (sacarosa) se obtiene como producto cristalizado para su comercialización y como componente de la miel final, en la que constituye normalmente del 32 al 38% de su peso. A la sacarosa se suman en la miel los azúcares reductores (glucosa y fructosa) procedentes de la hidrólisis del jugo, para constituir en conjunto, entre el 50 y 60% de los azúcares totales (GEPLACEA, 1988). La sacarosa es un disacárido que consiste de dos unidades de monosacáridos condensadas (Figura 1), heterogéneos, por lo que se refiere a su composición en monómeros (glucosa y fructosa) y es un compuesto no reductor (Fennema, 1993).

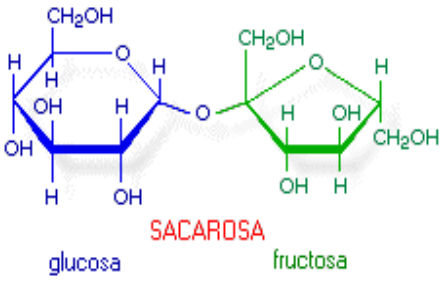



Figura 1. Molécula de sacarosa

Las principales fuentes de este disacárido son la caña de azúcar y la remolacha azucarera y, frecuentemente, se encuentra en vegetales (Belitz y Grosch, 1997). Existen cuatro calidades de azúcar normalizadas (Perafán, 2006a). Sus especificaciones son:

1. crudo o mascabado
2. blanco
3. blanco especial
4. refinado

A continuación se da una breve descripción de ellas.

**Azúcar crudo**
Definición. El azúcar crudo es el producto cristalizado obtenido del cocimiento del jugo de la caña de azúcar (*Saccharum officinarum L*) o de la remolacha azucarera (*Beta vulgaris L*), constituido esencialmente por cristales sueltos de sacarosa cubiertos por una película de su miel madre original. Se usa para producir azúcar refinada.

**Azúcar blanco**
Definición. El azúcar blanco es el producto cristalizado obtenido del cocimiento del jugo de la caña de azúcar (*Saccharum officinarum L*) o de la remolacha azucarera (*Beta vulgaris L*), constituido esencialmente por cristales sueltos de sacarosa obtenidos mediante procedimientos industriales apropiados y que no han sido sometidos a proceso de refinación.

**Azúcar blanco especial**
Definición. El azúcar blanco especial es el producto cristalizado obtenido del cocimiento del jugo de la caña de azúcar (*Saccharum officinarum L*) o de la remolacha azucarera (*Beta vulgaris L*), constituido esencialmente por cristales sueltos de sacarosa obtenidos mediante procedimientos industriales apropiados y que no han sido sometidos a proceso de refinación.

**Azúcar refinado**
Definición. El azúcar refinado es el producto cristalizado constituido esencialmente por cristales sueltos de sacarosa obtenidos a partir de la fundición de azúcares crudo o blanco y mediante los procedimientos industriales apropiados.

Los ingenios azucareros tienen como finalidad separar de la caña todos sus componentes que no son sacarosa, para aislar ésta en forma de cristales (Figura 2). De hecho, la caña queda fraccionada en sus diferentes componentes básicos: fibra, agua, dextranas (formadas de manera indeseable por microorganismos oportunistas, *Leuconostoc mesenterioides*, principalmente a expensas de la sacarosa). La caña al ingresar en la fábrica, es sometida a un proceso de fragmentación y compresiones sucesivas en molinos, separándose el jugo de la fibra. Para lograr la mayor separación posible se aplica agua, conocida como de imbibición, para disolver el jugo retenido por la fibra, lo que disminuye la pérdida de sacarosa en el bagazo. De la molienda, se obtiene como producto residual el bagazo, constituido por la fibra de la caña y un jugo muy diluido. Este bagazo contiene aproximadamente 47% de fibra, el resto es jugo diluido con una cantidad de azúcar (conocida en la jerga de las industrias azucareras como "pol") equivalente a 2 o 3% del peso del bagazo. Esto significa que 100 t de caña con 13.5% de fibra producirán unas 28 t de bagazo (GEPLACEA, 1988). El jugo extraído (jugo mezclado) tiene alrededor de 15°Brix con una pureza fluctuante entre 80 y 87%. Por tanto, 100 t de jugo contendrán 15 t de sólidos totales y entre 12 y 13% de pol. La cantidad de (impurezas), entre ellas las dextranas, en 100 t de jugo pueden entonces variar entre 2 y 3 toneladas (GEPLACEA, 1988).

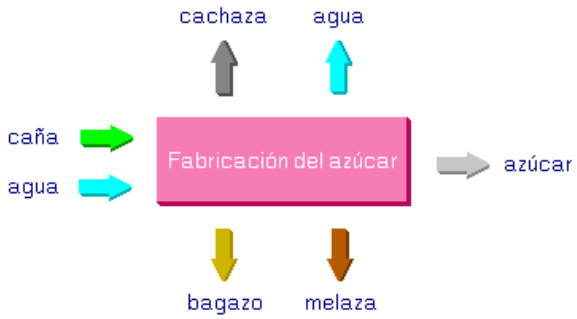



Figura 2. Esquema simplificado del proceso de fabricación del azúcar (Perafán, 2006a)

**Etapa de clarificación**

Este jugo es ácido, opaco y turbio. Mediante tratamiento químico con lechada de cal y calentamiento se neutraliza la acidez a la par que, por razón del cambio de pH y temperatura, se logra insolubilizar y precipitar una parte de las dextranas, principalmente de naturaleza coloidal, que son separadas por sedimentación. De este modo el jugo se torna neutro, transparente y limpio (clarificado), pero sólo se separan entre 15 y 20% del total de las dextranas (GEPLACEA, 1988). El producto residual de este proceso de clarificación es la cachaza (75% de humedad), que representa aproximadamente 3 o 4% del peso de la caña y contiene 1 y 2% de pol (GEPLACEA, 1988). La cal también ayuda, como ya se dijo arriba, a precipitar impurezas orgánicas o inorgánicas que vienen en el jugo. Para aumentar o acelerar el poder coagulante de la cal, se eleva la temperatura del jugo "encalado" mediante un sistema de intercambiadores de calor de tubos. En la clarificación del jugo, que se realiza por sedimentación; los sólidos o cachaza, precipitan por su densidad diferente a la del jugo y separan muchas de las impurezas indeseables. El jugo claro queda en la parte superior del tanque Este jugo sobrenadante se envía a las siguientes etapas del proceso (Figura 3).

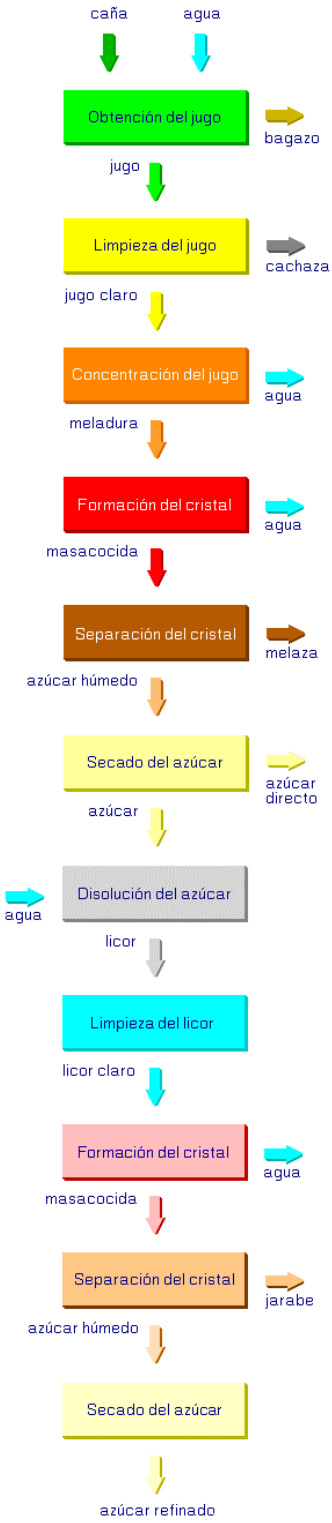



Figura 3. Diagrama del proceso de fabricación del azúcar (Perafán, 2006b)

En los laboratorios de control de calidad de los ingenios azucareros para el análisis de la materia prima (caña de azúcar) y de control de proceso, para la clarificación de muestras de soluciones azucaradas y jugos, se emplea subacetato de plomo, que es un clarificador excelente para la industria azucarera. Sin embargo, debido al impacto que el plomo causa al ambiente, es catalogado como tóxico y peligroso, por lo cual constituye una fuente de contaminación ambiental. Actualmente, se ha planteado en la industria azucarera el uso de sales de aluminio para sustituir al subacetato de plomo.

Es en este punto donde los químicos de control de calidad toman muestras para verificar el contenido de sacarosa en el laboratorio para, con ello, efectuar los pagos a los proveedores de la materia prima (cañeros). En el presente trabajo de investigación se pretende demostrar que el alcohol etílico, aunque es una sustancia de carácter volátil e inflamable, por ser menos peligrosa que el plomo y el aluminio en el ambiente, puede evitar el uso de reactivos contaminantes y tóxicos y usarse para la clarificación de los jugos obtenidos de la caña de azúcar.

**Metodología**

A continuación se describen los tres métodos a estudiar.

**Método de clarificación con sales de aluminio (Castillo-Guajardo, 1996)**

1. Extracción del jugo de caña
2. Leer en cromatógrafo de líquidos de alta resolución para cuantificar azúcares
3. Pesar 26 g de jugo previamente agitado
4. Aforar a 100 mL
5. Agregar sales de aluminio
6. Dejar reposar
7. Filtrar
8. Leer en cromatógrafo de líquidos de alta resolución para cuantificar azucares
9. Leer en espectrofotómetro

**Método de clarificación con subacetato de plomo: NMX-F-271-1991 Método del peso normal (DOF, 1991)**

1. Extracción del jugo de caña
2. Leer en cromatógrafo de líquidos de alta resolución para cuantificar azucares
3. Pesar 26 g de jugo previamente agitado
4. Aforar a 100 mL
5. Agregar subacetato de plomo
6. Dejar reposar
7. Filtrar
8. Leer en cromatógrafo de líquidos de alta resolución para cuantificar azucares
9. Leer en espectrofotómetro

**Método de clarificación con alcohol etílico ó etanol (Severiano, 1997)**

1. Extracción del jugo de caña
2. Leer en cromatógrafo de líquidos de alta resolución para cuantificar azucares
3. Pesar 26 g de jugo previamente agitado

4. Aforar a 100 mL
5. Agregar etanol a las siguientes concentraciones 70%, 75% 80% 90% 96%
6. Dejar reposar
7. Filtrar
8. Leer en cromatógrafo de líquidos de alta resolución para cuantificar azucares
9. Leer en espectrofotómetro

**Resultados y recomendaciones**

Los resultados obtenidos de la aplicación de los tres métodos indican que es posible obtener una buena separación de los "contaminantes" que enturbian el jugo usando etanol. Es necesario afinar los experimentos para minimizar los requerimientos de etanol con objeto de hacer el procedimiento más económico y accesible para todos los laboratorios de control de calidad del mundo. Los resultados serán propuestos para ser aceptados como una norma mexicana que sustituya a la actualmente vigente (DOF, 1991). Esto se hará en la próxima zafra que se iniciará en México a fines de noviembre de 2006 en uno de los laboratorios cooperantes con objeto de determinar las concentraciones de etanol óptimas para tener un desempeño equivalente al del subacetato de plomo. Asimismo, se probará el reactivo basado en aluminio con objeto de verificar su desempeño y su posible peligro ambiental (Panizza-de-León y col., 2006).

Asimismo, como una solución a corto plazo, se recomienda a los químicos azucareros que, mientras se aprueba a nivel nacional y/o mundial el cambio del subacetato de plomo por el etanol u otro reactivo menos agresivo al ambiente, se almacenen los productos de los análisis que contienen plomo en contenedores *ad hoc*, con objeto de que al terminar la zafra sean estabilizados precipitando y separando el plomo del resto de los componentes, los cuales pueden ser ya dispuestos en las plantas de tratamiento de aguas residuales de las fábricas. El plomo precipitado debe secarse y enviarse a los proveedores del subacetato de plomo para que lo recuperen y reutilicen.

**Agradecimientos**

Las autoras agradecen a la CNIIAA su valioso apoyo de donación de reactivos y de estancia académica en un ingenio azucarero cooperante.

**Bibliografía**

Belitz, H.–D., Grosch, W. 1997. Química de los alimentos. 2a. Edición. P. 314. Ed. Acribia. Zaragoza, España.

Castillo-Guajardo, H. 1996. Estudio sobre la caracterización de sacáridos en mieles incristalizables de ingenios azucareros. Validación de las metodologías analíticas en un polarímetro y un cromatógrafo de alta resolución. Tesis profesional (Química de Alimentos). UNAM, Facultad de Química. México D.F. México.

DOF. 1991. Industria Azucarera –Determinación de Pol (Sacarosa aparente) en muestras de jugo de especies vegetales productoras de azúcar – Método del peso normal. Norma Mexicana NMX-F-271-1991. Diario Oficial de la Federación. México D.F. México.

Fennema, O.R. 1993. Química de los alimentos. 2a. Edición. Ed Acribia. Zaragoza, España.

GEPLACEA. 1988. Manual de los derivados de la caña de azúcar. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar, ICIDCA. Colección GEPLACEA. Grupo de Países de Latinoamérica y el Caribe Exportadores de Azúcar. México D.F. México.

Panizza-de-León, A., Aldama-Ojeda, A., Durán-de-Bazúa, C., Chacalo-Hilu, A., Vaca-Mier, M. 2006. Evaluation of one alternative of phytoextraction of aluminum present on potability sludge / Evaluación de una alternativa de fitoextracción del aluminio presente en lodos de potabilización. Contribución SyRP-01. En Memorias del IV Minisimposium internacional sobre remoción de contaminantes de aguas, atmósfera y suelos. Noviembre 8-11. México D.F. México.

Perafán, F. 2006a. Consulta a las redes internacionales. Dirección electrónica: http://www.perafan.com/ea02edul.htm//sacarosa

Perafán, F. 2006b. Fabricación de azúcar de caña. Consulta a las redes internacionales. Dirección electrónica: http://www.perafan.com/ea02fabr.html

Severiano, P. 1997. Dextranas: Extracción e identificación a partir de mieles incristalizables. Tesis profesional (Química de Alimentos). UNAM, Facultad de Química. México D.F. México.

**Bibliografía consultada (no citada en el texto)**

Anónimo. 2006a. Consulta a las redes internacionales. Dirección electrónica: http://www.procaña.org

Anónimo. 2006b. Consulta a las redes internacionales. Dirección electrónica: http://www.zucarmex.com

Carmona-Magaña, H. 1997. Estudio de la calidad de materias primas, productos intermedios y producto final en un ingenio azucarero Tesis profesional (Química de Alimentos). UNAM, Facultad de Química. México D.F. México.

Hugot, E. 1963. Manual para ingenieros azucareros. Compañía Editorial Continental, S.A., CECSA. 1a edición. México D.F: México

Rubio-Huacuz, M. 2003. Estudio comparativo da la hidrólisis química y enzimática a jugo de caña de azúcar para la obtención de mieles fructosadas Tesis profesional (Química de Alimentos). UNAM, Facultad de Química. México D.F. México.

**Leyes ó normas colombianas**

NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 607. Industrias Alimentarias. Azúcar Crudo. Ratificada 1996-04-24, 4a. actualización, ii + 5 páginas, ICONTEC, Bogotá.

NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 611. Industrias Alimentarias. Azúcar Blanco. Ratificada 1995-10-18, 4a. revisión, ii + 5 páginas, ICONTEC, Bogotá.

NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 2085. Industrias Alimentarias. Azúcar Blanco Especial. Ratificada 1995-10-18, 2a. revisión, ii + 8 páginas, ICONTEC, Bogotá.

NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 778. Industrias Alimentarias. Azúcar Refinado. Ratificada 1997-04-16, 5a. actualización, ii + 5 páginas, ICONTEC, Bogotá

*SyRP-03*

# Sweetenings as hazardous substances: Biological effect of the addition of sucrose, fructose, aspartame, and sucralose given to laboratory rats in the drinking water

# Los edulcorantes como sustancias peligrosas: Efecto biológico de la adición de sacarosa, fructosa, aspartame y sucralosa suministradas a ratas de laboratorio en el agua de beber

**Claudia MARTÍNEZ-TINAJERO[1], Esteban GONZÁLEZ-FILOMENO[1], Rolando S. GARCÍA-GÓMEZ[1], Fernando CONSTANTINO-CASAS[2], Carmen DURÁN-DE-BAZÚA[1]**
1) Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental. Edificio E. Lab. 301. Facultad de Química, UNAM. 04510 México D. F.
2) Departamento de Patología de la Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia (FMVZ), UNAM. Apartado Postal 70-305. Coyoacán, 04510 México D. F.

## RESUMEN
La obesidad es considerada una enfermedad grave que en la actualidad ha cobrado gran importancia, sobre todo, por el consumo desmedido de carbohidratos. Dentro de estos disacáridos se encuentran la fructosa, la cual se ha observado que cuando se incrementa su consumo en la dieta diaria, hay un aumento de colesterol en el organismo, así como de lipoproteínas de baja densidad. Por lo que para comprobar los efectos que pudiesen ocasionar el consumo excesivo de este carbohidrato en el organismo, en este estudio se planteó probar la relación entre la ingesta de alta fructosa con el incremento de la obesidad. Para ello se trabajó con 45 ratas macho de la raza "Wistar"alimentadas con una dieta basal más la bebida empleando diferentes edulcorantes los cuales fueron determinados dependiendo de su poder edulcorante de la siguiente manera: (Lote 1: fructosa 15%, Lote 2: Sacarosa 10%, Lote 3: "Aspartame" 0.3%, Lote 4: "Sucralosa" 0.19%), y finalmente el control (Lote 5), en donde únicamente consumieron la dieta basal mas agua potable. La duración del experimento fue de 73 días, de acuerdo con datos bibliográficos. Al realizar el sacrificio de los especimenes, se observó a simple vista un gran contenido de tejido adiposo en órganos vitales como corazón, intestinos e hígado en los lotes 1, 3 y 4, lo cual no pasó con las ratas del lote 2 (sacarosa), lográndose comprobar preliminarmente mediante la técnica colorida de Sudán, que el corazón fue el órgano que presentó tejidos con grandes cantidades de adipositos 1, 3 y 4. Por lo que se espera que este estudio sirva como prueba confirmativa para evitar una excesiva importación por parte de los EEUUA con su consecuente ingesta, tanto de edulcorantes no calóricos, como de la fructosa en la dieta diaria.

Palabras clave: Sacarosa, fructosa, edulcorantes artificiales, agua de beber, ratas de laboratorio

## INTRODUCCIÓN
En la última década, la obesidad ha sido reconocida como una amenaza a la salud mundial, la cual cada vez se asocia mas con varias enfermedades incluyendo la *Diabetes mellitus*, hipertensión en arterias coronarias y en algunos tipos de cáncer. (Brunzell y Hokanson, 1999). La visualización científica propone que una interacción de la predisposición genética variable, combinado con las influencias ambientales, como una disponibilidad abundante de nutrientes baratos, muy aceptables entre la población y un estilo de vida cada vez más inactivo, sea la

responsable del marcado aumento en la incidencia de la obesidad y sus secuelas. Parte de ello es factor de moda, de políticas gubernamentales y de mercados mundiales que muchas veces manejan a su juicio intereses políticos a beneficio propio. Tal es el caso de la fructosa, debido a que su consumo ha aumentado notablemente en las tres décadas anteriores y es, ahora, el edulcorante más popular entre gran parte de las industrias del mundo y, sobre todo, en las industrias mexicanas debido entre otros factores a su "costo menor" y al excedente de producción que se tiene de este "azúcar" en los EEUU (Castillo y col., 2003). La fructosa es un monosacárido que se encuentra en las frutas y en la miel de abeja, pero que en los últimos 50 años se ha obtenido mediante la hidrólisis química o enzimática o ambas de los almidones de cereales, principalmente de maíz (Bray y col., 2004). Las mieles o jarabes que contienen en forma mayoritaria a este carbohidrato, se consumen principalmente en la industria de las bebidas carbonatadas. También se emplean en bebidas para deportistas, ya que se transportan directamente al hígado para producir energía, la cual es liberada como trifosfato de adenosina (ATP, por sus siglas en inglés) o almacenada como glucógeno en el hígado sin causar elevación de la insulina en el plasma, posibilitando así la movilización de grasas. Hay, sin embargo, dos efectos importantes en el organismo por la presencia de fructosa en exceso: El intestino no tolera grandes concentraciones de fructosa sin que se produzcan alteraciones importantes, tales como diarreas y, en el caso de no ocurrir esto, se metaboliza rápidamente para transformarse en triglicéridos (Abbasi y col., 2000). Los principales sitios de utilización metabólica de la fructosa son el hígado, el riñón y el intestino delgado, que presentan los insumos metabólicos necesarios. Este sistema se encuentra formado por tres enzimas: la fructocinasa, la aldolasa tipo B y la triocinasa, las cuales, convierten a la fructosa en metabolitos intermediarios de las vías glicolíticas y gluconeogénicas. La fructosa es metabolizada principalmente en el hígado y con mayor rapidez o velocidad que la glucosa, lo cual provoca que las vías en el hígado sean inundadas por fructosa, causando el incremento en la síntesis de ácidos grasos y de su esterificación, que promueve la elevación de los niveles de triglicéridos en sangre y la secreción de colesterol de baja densidad. (Cybulska y Naruszewicz, 1982). En contraposición a lo anteriormente explicado, el azúcar extraído del jugo de la caña de azúcar o de remolacha o betabel dulce, no produce los padecimientos mencionados, ya que su metabolismo es más lento, debido a que no es un carbohidrato sencillo, sino un disacárido (glucosa y fructosa). Por ello, es que deben de separarse primero estas dos moléculas y después ser utilizadas en el organismo (Brunzell y Hokanson, 1999).

Dada la problemática anterior y con base en un experimento reciente realizado con ratones (Jürgens y col., 2005), en este estudio se planteó suministrar fructosa por medio de pruebas "in vivo" con ratas. Con ello, se espera observar el efecto de la fructosa disuelta versus la sacarosa de caña. Como un estudio adicional al realizado por Jürgens y colaboradores, se adicionaron dos edulcorantes artificiales comerciales en los tejidos y órganos vitales como el hígado, riñón, páncreas, cerebro y corazón de estos mamíferos. Esto permitirá corroborar si el consumo regular de edulcorantes puede ser un riesgo para la salud de los consumidores. La fase experimental se diseñó en los Laboratorios E-301 a 303 del Edificio E de Tecnologías más limpias del Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental (PIQAyQA) de la Facultad de Química de la UNAM, en el bioterio del Conjunto E de la Facultad de Química y las pruebas histopatológicas en la Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia (Departamento de Patología) de la UNAM.

## METODOLOGÍA

### Condiciones experimentales

Para realizar el presente estudio, se trabajó con 5 lotes cada uno con 9 ratas (45 ratas en total ) de la raza "Wistar", machos, recién destetados con una fluctuación de pesos iniciales de 33.5-50.1 gramos, adquiridas por la compañía Harlan, México. Los especímenes llegaron al bioterio del Edificio E de la Facultad de Química de la UNAM el día 22 de mayo, llevándose un periodo de adaptación de una semana. El experimento se empezó el 29 de mayo de 2006 y el sacrificio de las ratas se efectuó el 9° de agosto del 2006 con la finalidad de llevarse a cabo los estudios histopatológicos de los órganos internos de los animales de prueba en la Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia de la UNAM, como se menciona en el inciso. La temperatura manejada promedio durante todo el experimento, fue la temperatura ambiente del bioterio de 22°C, con ciclos de 12 horas de luz y 12 horas de oscuridad. El experimento "in vivo" se realizó en jaulas de plástico individuales de 15x20 cm ubicadas en el bioterio del Conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM.

### Preparación de las dietas y de las bebidas

#### *Alimentación*

La dieta basal que se emplea para alimentar los especímenes, fue la proporcionada por el bioterio del Conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM, la cual lleva los ingredientes en la formulación que a continuación se describen y la cual, es vendida comercialmente como "Alimento Teklad Global para Roedores", con un 18% de proteína (Harlan, 2004).

#### *Ingredientes de la formulación*

Trigo molido, maíz molido, acemite (granzas limpias y descortezadas del salvado, que quedan del grano remojado y molido gruesamente) de trigo, harina de soya descascarillada, harina de gluten de maíz, aceite de soya, carbonato de calcio, levadura de cerveza deshidratada, fosfato dicálcico, sal yodatada, L-lisina, DL-metionina, cloruro de colina, mono nitrato de tiamina, biotina, niacina, acetato de vitamina A, clorhidrato de piridoxina, suplemento de vitamina $D_3$, ácido fólico, complejo de bisulfito de sodio, de menadiona (fuente de vitamina K funcional), pantotenato de calcio, suplemento de vitamina E, suplemento de vitamina $B_{12}$, riboflavina, sulfato ferroso, óxido de magnesio, óxido de manganeso, óxido de zinc, sulfato de cobre, yodato de calcio, carbonato de cobalto, sulfato crómico de potasio, caolín.

### Preparación del agua de beber

Para evaluar la ingestión de azúcares de cada lote de 9 ratas, se varía el tipo de agua para beber de la siguiente manera: 1) Un lote de ratas obtiene "*ad libitum"* agua con fructosa, 2) Un segundo lote de ratas obtiene "*ad libitum"* agua con azúcar de caña (sacarosa), 3) Un tercer lote de ratas obtiene "*ad libitum"* agua con un edulcorante artificial ("Splenda", sucralosa), 4) Un cuarto lote de ratas obtiene "*ad libitum"* agua con un edulcorante artificial ("Sucrel", aspartame) y, finalmente, 5) Un quinto lote de ratas recibe el agua potable "simple" como control. Para ello se prepararon diariamente cada una de las soluciones de la siguiente manera: 100 mL de agua (inocua o potable) como control, una solución de fructosa al 15% (15 g de fructosa aforados a 100 mL con agua potable), una solución de sacarosa al 10% (10 g de sacarosa aforados a 100 mL con agua potable), una solución de aspartame al 0.3% (0.3 g de aspartame aforados a 100 mL con agua potable, una solución de sucralosa al 0.19% (0.19 g de sucralosa aforados a 100 mL con agua potable, ya que es equivalente en dulzor a dos cucharaditas "copeteadas" de azúcar en un

vaso de agua. El agua fue suministrada en bebederos de 500 mL y diariamente se cuantificó el consumo de cada tipo de agua diariamente mediante el uso de una probeta de 500 mL. Asimismo, ésta será cambiada diariamente y los bebederos lavados perfectamente para evitar su descomposición. El registro de pesos se realiza de manera individual por lotes en una balanza analítica marca OHAUS modelo Scout II los días lunes, miércoles y viernes. De la misma manera, se registra en la bitácora el alimento ingerido, ya que el volumen se registra diariamente con una probeta de 500 mL.

**Estudios histopatológicos**

Las pruebas histopatológicas se realizaron una vez concluido el bioensayo y tras el sacrificio humanitario de los especímenes con $CO_2$. Estos estudios corrieron a cargo del coautor Fernando Constantino-Casas, Jefe del Departamento de Patología de la Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia (FMVZ) de la UNAM y con el apoyo de sus técnicos. Una vez sacrificados los roedores, se realizan cortes de órganos vitales enteros como son: hígado, corazón, cerebro, riñones y bazo, los cuales se conservan en una solución amortiguadora de formalina a temperatura ambiente. Posteriormente, fueron llevados al Departamento de Patología de la FMVZ, donde se realizaron los cortes finos por congelación, únicamente de hígado y corazón, por ser los órganos en donde se realizan, tanto el metabolismo de lípidos, como la acumulación de grasa que puede obstruir las arterias coronarias, respectivamente. Para verificar patológicamente su morfología se realiza la tinción con eosin-hematoxilina con la finalidad de evaluar la morfología. Con el objetivo de corroborar el contenido de grasa intra y extracelular, se realiza la tinción de Sudán. Adicionalmente, se registra el área de grasa pericárdica con el objetivo de determinar el área específica de grasa en el músculo cardíaco bajo estudio.

**RESULTADOS**

**Efecto del incremento de peso de los roedores con respecto al tiempo (incremento de masa vs tiempo)**

A continuación se presentan los gráficos de los resultados experimentales (Figuras 1 a 3) y, posteriormente, se hace una breve discusión de ellos. Como se muestra en la Figura 1, respecto del incremento de peso (g) ganado conforme al tiempo, se puede apreciar un incremento en peso de todos los lotes de ratas o grupos integrados de 9 ratas por lote, obteniendo "*ad libitum"* el agua con fructosa 15%, el agua con azúcar de caña 10% (sacarosa), el agua con un edulcorante artificial ("Splenda", 0.19%), el agua con edulcorante artificial ("Sucrel", 0.3%) y, finalmente, el lote control al que únicamente se le adiciona agua potable "simple". Durante los 73 días, esta ganancia en peso general es aparentemente igual para todos los lotes (resta realizar un estudio de significancia para evaluar si hay o no diferencias significativas entre ellos, al 0.1, 0.5, 1 y 5%). Por otro lado, en el día 55 se puede visualizar un incremento en peso en los lotes de fructosa y del edulcorante "Splenda", el cual contiene sucralosa, con respecto a los otros tres lotes (edulcorante "Canderel", el cual contiene aspartame y el de sacarosa, comparándose con el lote control). Según la literatura, los lotes que beben agua con fructosa, tienen un incremento de tejido graso sobre los órganos internos tales como el corazón, en donde se observa en la Figura 3 que junto con el "Canderel", obtuvieron la mayor área de grasa pericardia con respecto a los otros tres lotes (sacarosa, sucralosa y el control) y esto es lo que se corroborará mas afondo en esta investigación (Jürgens y col., 2005). Con respecto al volumen ingerido en los diferentes lotes, se puede observar en la Figura 2, que solamente el agua con sacarosa fue consumida desde el inicio

en forma continua por los animales de prueba y el agua simple también, aunque en un volumen mucho menor (casi de la mitad).

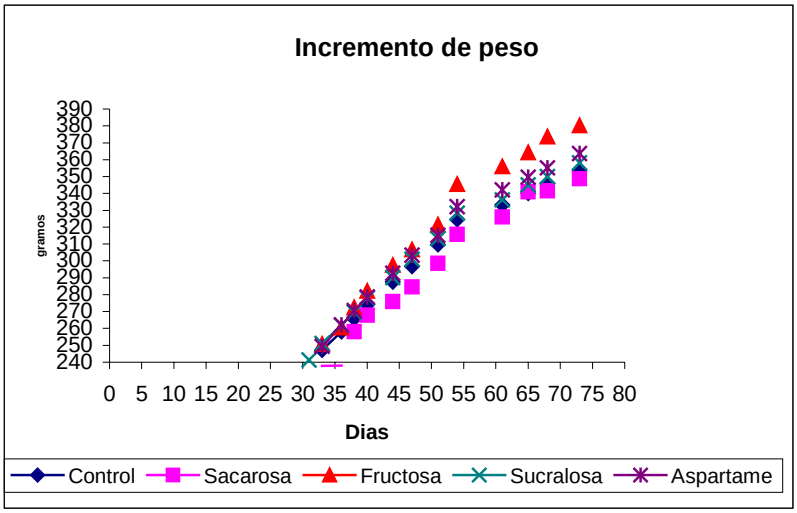



**Figura 1.** Incremento de peso ganado (g) contra los días de experimentación

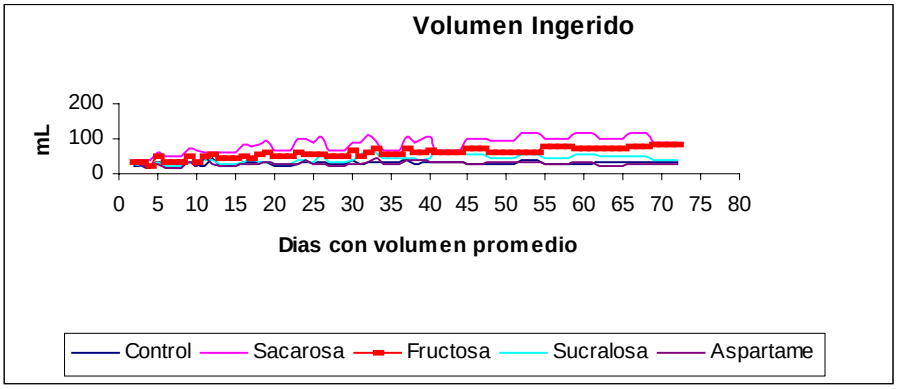



**Figura 2**. Promedio del volumen de edulcorante ingerido contra los días de experimentación

En los siguientes días, todos los animales de prueba fueron reduciendo su consumo de agua con respecto del primer día aunque a partir del quinto día empezaron a consumir el agua en forma progresiva, siendo la de mayor consumo la de sacarosa y fructosa, con respecto a los demás edulcorantes y del lote control, los cuales se encuentran en tendencia paralela. Esto puede deberse a que los edulcorantes sintéticos no resultaron "agradables" al consumo de los roedores después del primer día y únicamente lo ingieren, ya que es la única fuente de agua que tienen. Ambos resultados obtenidos muestran claramente un incremento en la masa corporal del lote de fructosa inducida por la "misma fructosa", al ser comparados tanto con el lote control, como con los demás edulcorantes bajo estudio.

## CONCLUSIONES

Según la literatura, los animales de los lotes que beben agua con fructosa, tienen un incremento de tejido graso sobre los órganos internos tales como el corazón, en donde se observa en el Gráfico 3 que, junto con el "Canderel", obtuvieron la mayor área de grasa pericardíaca con respecto a los

otros tres lotes (sacarosa, sucralosa y el control). Esto ha sido probado con ratones (Jürgens y col., 2005). Con base en los resultados de las gráficas obtenidas puede decirse que, posiblemente la fructosa consumida en los bebederos, promueva la ganancia en peso de este lote de roedores y pudiera ser un factor importante de riesgo en el incremento de la adiponegénesis y de la masa grasa corporal del animal modelo (Grundy, 1998). Será necesario realizar análisis estadísticos minuciosos para corroborar si hay diferencias significativas entre los datos obtenidos para los animales de prueba de los lotes de fructosa y aspartame en cuanto al contenido de área de grasa pericardíaca con respecto a los otros dos lotes y al control.

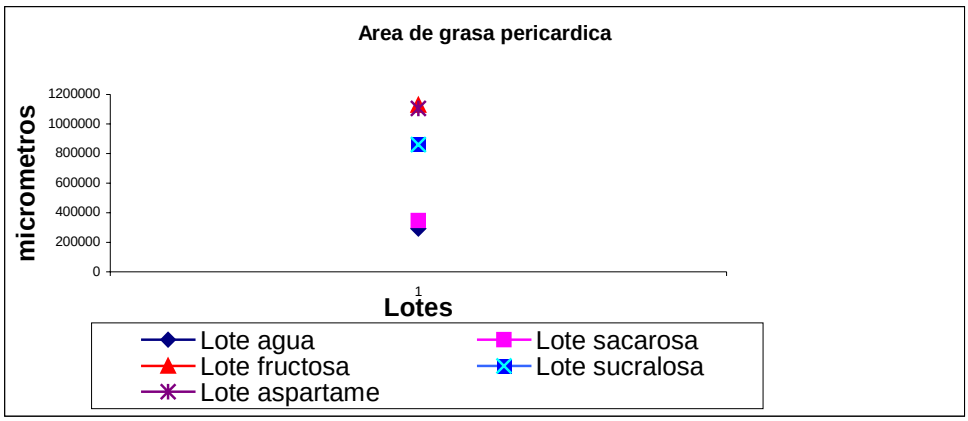



**Figura 3.** Estudio histopatológico del área pericardíaca obtenida de cada uno de los lotes

## RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen las facilidades otorgadas por el Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM y de la CNIIAA, que financiaron algunos de los insumos de esta investigación. Asimismo, agradecen a la M. en C. Isabel Gracia, responsable del bioterio y a su personal por el apoyo académico en el desarrollo de esta investigación.

## BIBLIOGRAFÍA

Abbasi, F., McLaughlin, T., Lamendola, C., Kim A., Tanaka, A., Wang, T., Nakajima, K., Reaven, G. M. 2000. High carbohydrate diets, triglyceride-rich lipoproteins, and coronary heart disease risk. *Am. ]. Cardiology*. 85:45-48.

Bray, G., Nielsen, S. J., Popkin, B.M. 2004. Consumption of high-fructose corn syrup in beverages may play a role in the epidemic of obesity. *Es. J. Clin. Nutr*. 79:537–543.

Brunzell, J. D., Hokanson, J. E. 1999. Low-Density and High-Density Lipoprotein Subspecies and Risk for Premature Coronary Artery Disease. *Am. J. Medicine*. 107:16s-18s.

Castillo, P.; García, R, Durán de Bazúa, C. 2003. El consumo de fructosa: Riesgos para la salud y la economía. *Ciencia (México)*. 54(2), 77-84.

Cybulska, B., Naruszewicz, M. 1982. The effect of short term and prolonged fructose intake on VLDL-TG and relative properties on apo C1111 and apo Cit in the VLDL fraction in type IV heperproteinaemia. *Naehrung*. 26:253-261.

Grundy, S. M. 1998. Multifactorial causation of obesity: Implications for prevention. *Am. J. Clin. Nutr*. 67:563S-572S.

Harlan, 2004. Alimento "Teklad Global" para roedores (18% proteína esterilizable). Producto No.2018S. Harlan México, S. A de C. V. México, D.F. México.

Jürgens, H., Haass, W., Catañeda, T.R., Schürmann, A., Koebnick, C., Dombrowski, F, Otto, B., Nawrocki, A.R., Scherer, P.E., Spranger, J., Ristow, M., Joost, G.H., Havel, P.J., Tschöp, M.H. 2005. Consuming fructose-sweetened beverages increases body adiposity in mice. *Obes. Res*. 13(7):1146-1156.

*SyRP-04*

# Acid drainage from hazardous wastes of the mining industry

# Drenaje ácido de minas en residuos peligrosos de la industria minera

**María-del-Refugio GONZÁLEZ-SANDOVAL*, María-del-Carmen DURÁN-DOMÍNGUEZ-DE-BAZÚA, Liliana LIZÁRRAGA-MENDIOLA, Luis Alberto PACHECO-GUTIÉRREZ**

Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM, Paseo de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México D.F. Correo-e (E-mail): cuquisgssast@yahoo.com.mx

## RESUMEN

En la presente investigación se presenta un panorama general sobre el drenaje ácido de minas (DAM), uno de los problemas ambientales más importantes que enfrenta a nivel internacional. El drenaje ácido de minas es producto de la lixiviación de residuos peligrosos de la explotación de minas con altas concentraciones de sulfuro de hierro, $FeS_2$, principalmente en forma de pirita, cuya oxidación produce ácido sulfúrico, capaz de disolver los elementos potencialmente tóxicos de los minerales circundantes. Estos lixiviados contaminan las aguas, dañando los ecosistemas acuáticos e inutilizando el agua para otros usos. Asimismo se presenta el análisis de dos casos de estudios de minas mexicanas, presentando información sobre su caracterización y posibles medidas de remediación y prevención del DAM.

Palabras clave: Drenaje ácido de mina, lixiviados, sulfuros metálicos, oxidación de pirita, jales

## INTRODUCCIÓN

Cuando los sulfuros de hierro presentes en las rocas entran en contacto con oxígeno o hierro disuelto y agua, comienza un ciclo de oxidación de los sulfuros en el que se producen ácido sulfúrico con la consecuente disolución de minerales que pueden contener elementos potencialmente tóxicos que son arrastrados por el agua. Este es un proceso natural que se conoce como drenaje ácido de roca (DAR). Este mismo proceso, aunque magnificado, se lleva a cabo cuando se excavan a tajo abierto o en vetas en minas subterráneas, dejando expuestas a la oxidación grandes cantidades de minerales ricos en sulfuro de hierro. A estos lixiviados producidos en explotaciones comerciales se les conoce como drenaje ácido de mina (DAM), aunque también se les denomina indistintamente como drenaje ácido de roca. La formación de los drenajes ácidos de mina y sus contaminantes asociados, es uno de los de los problemas más severos que enfrenta la industria minera a nivel mundial. Entre los residuos con potencial de generar acidez como resultado de las actividades mineras están los desechos de las operaciones de lixiviado, los jales y las unidades de las rocas de desecho; asimismo, aunque no forman parte de los desechos, los muros de las minas a cielo abierto y los trabajos subterráneos asociados con las minas también tienen el potencial de generar drenajes ácidos de roca. Los problemas ambientales que ocasionan el DAR o DAM son: 1) Contaminación de los cuerpos de agua cercanos y de acuíferos, 2) degradación de ecosistemas acuáticos, 3) impacto sobre la flora y

fauna del lugar, 4) imposibilita el uso de agua con fines agrícolas y para consumo humano, 5) problemas en la restauración de terrenos al final de la vida útil de zonas mineras y 6) impacto paisajístico (Neira, 2005).

Entre los minerales de hierro más importantes en la generación de drenajes de mina y probablemente el más estudiado, está la pirita o sulfuro ferroso, FeS2, "oro de los tontos" por su brillo metálico semejante al oro. Otros sulfuros de hierro son la pirita framboidal, la marcasita ($FeS_2$), la marcasita amorfa (FeS) y la pirrotita ($Fe_{1+x}S$, ($x < 0.12$)) (Huerta, 2006) que se encuentran en mayor o menor abundancia dependiendo del origen de los yacimientos que los contienen.

A continuación se ejemplifican con la pirita las reacciones de oxidación de estos minerales (EPA, 1994 y Bullock, 1994):

$$2FeS_{(s)} + 2H_2O + 7O_2 \rightarrow 4H^+ + 4SO_4^{2-} + 2Fe^{2+} \quad (1)$$

En esta etapa, el azufre se oxida produciendo iones de hidronio y sulfato, los productos de disociación del ácido sulfúrico en solución y se encuentra el ión $Fe^{2+}$ libre en solución lo que permite que siga reaccionando.

La oxidación del ión ferroso a ión férrico ocurre más lentamente a valores más bajos de pH:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O \quad (2)$$

Si el ión férrico producido está en contacto con la pirita, puede ocurrir la siguiente reacción de disolución de la pirita:

$$2FeS\ (s) + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (3)$$

Esta reacción genera más ácido. La disolución de la pirita por el ión férrico, en conjunción con la oxidación del ión ferroso constituye un ciclo de disolución de la pirita. El ión férrico precipita como hidróxido de hierro como se indica en la siguiente reacción:

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\ (s) + 3H^+ \quad (4)$$

Este hidróxido precipitado se puede identificar en los fondos de las corrientes de agua como un depósito amorfo, amarillo conocido como "niño amarillo" (del inglés, *yellowboy*).

La formación de ácido sulfúrico en la reacción inicial de oxidación y la consecuente disminución del pH forman un ambiente favorable para la oxidación biológica de la pirita la cual es cuatro veces más rápida que la reacción abiótica a un pH de 3 o menor. La rapidez de oxidación de la pirita también se incrementa conforme aumenta la temperatura, lo que ocurre en la superficie de las presas de jales durante los días soleados, aunque también se ve afectada por la estructura cristalina de la pirita, por ejemplo, la marcasita amorfa y la pirita framboidal se oxidan rápidamente mientras que la pirita cristalina se oxida lentamente. Tanto el ión férrico como las

bacterias actúan como catalizadores de las reacciones de oxidación jugando un rol significativo en la cinética de oxidación (Belzile et al. 2004).

En contraparte, un factor vital para el amortiguamiento de la acidez generada es la presencia de minerales neutralizantes en los mismos residuos. El carbonato de calcio es considerado el más importante, su reacción de neutralización es la siguiente:

$$FeS_2 + 2CaCO_3 + 3.7\ O_2 + 1.5\ H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 2Ca^{2+} + 2CO_2 \qquad (5)$$

Se sabe también que las reacciones de disolución de otros minerales como los feldespatos y micas, pueden contribuir con la capacidad de neutralización de los jales bajo condiciones específicas de pH, tales como la moscovita ($KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$), la biotita ($KMg_{1.5}Fe_{1.5}AlSi_3O_{10}(OH)_2$) y la anortita ($CaAl_2Si_2O_8$) (Ritchie, 1994).

## PREDICCIÓN DEL POTENCIAL DE GENERACIÓN DE DRENAJES ÁCIDOS DE MINA

Los métodos utilizados para la predicción del potencial de generación de drenaje ácido de mina se clasifican en estáticos y cinéticos. Las pruebas estáticas predicen la calidad del drenaje por comparación entre el potencial máximo de producción de ácido (PA) y el potencial máximo de neutralización (PN) debido a los minerales alcalinos capaces de neutralizar el ácido sulfúrico generado. Los métodos estáticos comúnmente utilizados se conocen como balance ácido-base (en inglés, *acid-base accounting*, ABA). Estas pruebas permiten hacer un análisis sencillo, rápido y de bajo costo de las muestras para hacer una predicción preliminar de la calidad del agua (Coastech, 1991).

Por otra parte, las pruebas cinéticas se distinguen de las estáticas en que pretenden emular las reacciones de oxidación natural en el ambiente en que se encuentra el residuo. Estas pruebas requieren generalmente un mayor volumen de muestra y un periodo de tiempo más largo y proporcionan información acerca de la rapidez de oxidación del mineral y, por tanto, de la producción de ácido así como de la calidad del agua del drenaje. Los métodos de pruebas cinéticas más utilizados son las pruebas de celdas de humedad y las pruebas de columna.

## TIPOS DE MINAS CON POTENCIAL GENERADOR DE DAM

Uno de los principales tipos de yacimientos que provocan los drenajes ácidos de mina es el de las minas de carbón. Una tonelada de carbón que contenga 1% de azufre pirítico tiene el potencial de producir 33 lb (15 kg) de hidróxido de hierro (yellowboy) y más de 60 lb (30 kg) de ácido sulfúrico (Sengupta, 1993). Las minas de lignita en Alemania, generalmente a cielo abierto, también contienen pirita framboidal en concentraciones alrededor de 1%, que por su carácter amorfo se oxida fácilmente, pueden producir cantidades semejantes de ácido sulfúrico.

Otro tipo importante de minas cuyos residuos generan DAM es el de yacimientos de sulfuros. Estos pueden contar con importantes cantidades de sulfuros de hierro y en consecuencia, generar DAM, sin embargo, la magnitud del proceso depende también de la presencia de minerales con capacidad neutralizante. Sin embargo, aun cuando se presente este proceso de neutralización y los

lixiviados resultantes sean neutros, no están exentos de la presencia de elementos potencialmente tóxicos.

Aunque los ejemplos más frecuentes de contaminación por DAM provienen de EE.UU. y Canadá por sus minas de carbón y sulfuros, este problema afecta igualmente numerosas zonas de Sudamérica, África, Europa, Australia, y en general, todo lugar donde se genera una alta actividad minera en yacimientos con presencia de sulfuros (en la minería de oro, plata, cobre, cinc, plomo, uranio y carbón) (Lizárraga-Mendiola, 2006).

En México el número de sitios mineros inactivos se desconoce, pero se estima que hay de diez mil a cincuenta mil sitios abandonados y se cuenta con muy pocos estudios para su remediación. Los principales yacimientos de carbón, se localizan en los estados del norte del país, de clima árido, lo que limita la generación de drenajes ácidos de mina. Por otra parte, muchos yacimientos que incluyen entre sus minerales a la pirita y otros sulfuros de hierro cuentan también con cantidades importantes de calcita y otros minerales con capacidad neutralizante.

## COMPARACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS JALES DE DOS MINAS MEXICANAS EN RELACIÓN CON LA GENERACIÓN DE DRENAJES ÁCIDOS DE MINA

En esta sección se presenta la comparación de las características generales de los jales (del náhuatl xalli, arena fina) de dos minas, denominados como J y G, ubicadas en la zona central de México que, a pesar de su relativa cercanía, presentan características diametralmente opuestas en cuanto a sus contenido de pirita y su capacidad para amortiguar la formación de ácido.

De acuerdo con la caracterización mineralógica realizada por García-Meza (2003) (Tabla 2), los jales G están constituidos principalmente por cuarzo y ortoclasa, pero también se encuentran concentraciones importantes de calcita, caolinita y magnesita, estos últimos minerales con capacidad neutralizante. Se tiene también presencia de yeso probablemente debida a la oxidación de sulfuros presentes y de pirita, detectada en otros estudios, la cual no excede del 1% (Ramos, 1991), por lo que en estos jales la capacidad de generación de drenaje ácido es superada ampliamente por la capacidad de neutralización.

En contraste, en el jal M la pirita es el mineral más abundante y presenta concentraciones del 5% o menores de cuarzo, escalerita, moscovita y clinoclora, también es importante la presencia de yeso, debida también a la oxidación de la pirita y la escalerita, principalmente en concentraciones de presenta una concentración mayoritaria y no se detectan carbonatos, los principales minerales neutralizantes (González-Sandoval, 2006).

La mineralogía de los jales determina también sus características fisicoquímicas, en la Tabla 3 se resumen algunas de las características que presentan estos jales, sobresaliendo su color, siendo en el caso de las jales G de gris claro a gris claro olivo, mientras que el jal M de abundantes sulfuros tiene una coloración que varía del café al gris oscuro. Del mismo modo el pH, neutro en el jal G y ácido en el jal M. También la densidad real da cuenta del carácter metálico de los jales M, ya que superior a la de los jales G, ricos en cuarzo y carbonatos.

Estos resultados anticipan los obtenidos en las posteriores pruebas estáticas y cinéticas de los jales G (Carrillo et al, 2003) y M (González-Sandoval, 2006) en los que se confirma que los primeros no son generadores potenciales generadores de acidez mientras que los segundos, aun cuando en los estudios cinéticos comprobó que tienen una pequeña capacidad de amortiguamiento, debida a las micas presentes y a las trazas de carbonatos, estos jales son potenciales generadores de drenajes ácidos de minas.

Tabla 2. Composición mineralógica de los jales de dos minas mexicanas y su posible impacto ambiental (Durán *et al*, 2006)

| **Jal** | **Minerales predominantes en los jales** | | **Geomorfología predominante** | **Impacto potencial en aguas** | **Impacto potencial en suelos** |
|---|---|---|---|---|---|
| G | Mineral | % | Cinturón polimetálico (Ag-Pb-Zn), con yacimientos minerales tipo veta | Generación de drenajes neutros (alta capacidad de neutralización) | Contaminación por transporte eólico de los jales con altos contenidos de elementos potencialmente tóxicos |
| | Cuarzo | 57 | | | |
| | Ortoclasa | 16 | | | |
| | Calcita | 8.3 | | | |
| | Caolinita | 5.6 | | | |
| | Yeso | 3.2 | | | |
| | Magnesita | 3.1 | | | |
| M | Pirita | 73.5 | Cinturón de sulfuros masivos volcano-sedimentarios polimetálicos (Pb-Cu-Zn) | Generación de drenajes ácidos de mina (nula capacidad de neutralización) | Contaminación por transporte eólico de los jales con altos contenidos de elementos potencialmente tóxicos |
| | Escalerita | 5 | | | |
| | Cuarzo | 5 | | | |
| | Moscovita | 5 | | | |
| | Clinoclora | 5 | | | |
| | Yeso | 4 | | | |

Tabla 3. Características fisicoquímicas de los jales

| **Parámetro** | | **Jal G** | **Jal M** |
|---|---|---|---|
| Color | seco | gris claro | Café a gris oscuro |
| | húmedo | gris olivo claro | Café grisáceo a gris oscuro |
| Arcillas (%) | | 6 | 3.2 |
| Limos (%) | | 52 | 51.9 |
| Arenas (%) | | 42 | 44.2 |
| Textura | | Franco-limosa | Migajón limoso |
| Densidad real ($g \cdot ml^{-1}$) | | 2.37 | 3.87 |
| Densidad aparente ($g \cdot ml^{-1}$) | | 1.24 | 2.08 |
| Porosidad (%) | | 47.7 | 53.75 |
| Ph | | 7.8 | 4.8 |
| Conductividad eléctrica ($\mu S cm^{-1}$) | | 1.7 | 4313 |
| Carbonatos alcalino-térreos (%) | | 12.80 | Nulos |

Finalmente, es importante señalar que las características de los jales, y las condiciones *in-situ*, marcan la pauta que debe tomarse en la disposición de los mismos jales. En el primer caso, por ejemplo, el ambiente rico en carbonatos de los jales es propicio para el desarrollo de microbiota precursora de la formación de suelos (García-Meza, 2003) por lo que en este caso puede considerarse la formación de una capa vegetal que aisle los jales para evitar su erosión y frenar la infiltración de agua que resulte en lixiviados potencialmente tóxicos.

En el caso de los jales M, dado que se trata de una mina en operación se ha propuesto tratar las aguas recuperadas de la presa de jales antes de reutilizarse en el proceso de flotación a fin de hacer el proceso más eficiente y disminuir el consumo de agua decantando los jales antes de depositarles en la presa (Pacheco-Gutiérrez, 2006). Asimismo se ha recomendado que, una vez que la presa esté llena, se aísle con una cubierta impermeable que impida la infiltración de aire y agua y de esta manera prevenir la lixiviación de drenajes ácidos así como invertir en investigación para desarrollar métodos sostenibles ambientalmente para la recuperación del hierro y otros metales presentes en los jales (González-Sandoval, 2006).

## CONCLUSIONES

El drenaje ácido de minas es un problema ambiental de carácter mundial en los países en que se explota la minería, especialmente en las minas de carbón, lignita y sulfuros. Sin embargo, su estudio se dificulta debido a lo específico de cada los residuos peligrosos de cada mina y de igual modo, las soluciones que se pueden dar dependen de estas características y de los recursos materiales y económicos con que se cuente.

En el caso de México, se cuenta con un gran número de sitios abandonados o otros de minas en operación que requieren de caracterización y propuestas de remediación, sin que hasta ahora exista una sistematización para sus estudio ni un plan gubernamental para su remediación. En los casos presentados se hizo un breve análisis comparativo para ilustrar la importancia que tiene el estudio específico y la información que puede obtenerse la cual sirve de base para proponer las soluciones a mediano y largo plazo .

## REFERENCIAS

Belzile, N., Chen, Y., Cai, M. y Li, Y. (2004). A review on pyrrhotite oxidation. J. of Geochem. Expl. 84, 65

Bullock, S.E.T., Bell, F.G. (1994). Ground and surface water pollution at a tin mine in Transvaal, South Africa. Proceedings of the First International Congress on Environmental Geotechnics. Edmonton, Alberta, Canada

Carrillo-Chávez, A., O. Morton-Bermea, O., González-Partida, E.,H. Rivas-Solórzano, H. Oesler, G., García-Meza, V., Hernández, E., Morales, P. y Cienfuegos, E. (2003). Environmental geochemistry of the Guanajuato Mining District, México. Ore Geol. Rev. 23, 283

Coastec Research Inc. (1991). Acid rock drainage prediction manual, en Paktunc, A.D. 1999. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. Env. Geol. 39(2).

Environmental Protection Agency, 1994. Acid Mine Drainage Prediction. Office of Solid Waste. Special Waste Branch. Washington, DC, 20460. EEUUA. P. 2

García-Meza. J.V. (2003) Tesis doctoral en Ciencias Químicas. Facultad de Química. UNAM. México, D.F.

González-Sandoval, M.R. (2006). Tesis de maestría en ingeniería ambiental. Programa de Maestría y doctorado en ingeniería. UNAM. México, D.F.

Huerta-Díaz, M.A. (2006). Geoquímica de sedimentos. Instituto de Investigaciones Oceanológicas. Universidad Autónoma de Baja California. División de Geoqu-imica Ambiental. Dirección: http://iio.ens.uabc.mx/Curso%20Internet%20Miguel%20Angel/6_Sulfuros_de_Fe/Sulfuros_de_Fe.htm

Lizárraga-Mendiola, L.G. (2006). Tesis doctoral en Geología. Posgrado en Ciencias de la Tierra. UNAM. En proceso

Neira, T. (2005): Drenaje ácido: un gran desafío ambiental. Revista Área Minera, pp. 1-2.

Pacheco-Gutiérrez, L.A. (2006). Tesis de maestría en ingeniería química. Programa de Maestría y doctorado en ingeniería. UNAM. México, D.F.

Ramos, E.R., (1991). Reconstrucción mineralógica de los jales de Guanajuato y estudio sobre el seguimiento de las especies químicas contenidas en sus componentes no metálicos. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Guanajuato. 135 pp.

Ritchie, A.I.M. 1994. The Waste-rock Environment, in Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-wastes. Mineralogical Association of Canada Shortcourse Handbook (J.L. Jambor and D.W. Blowes, eds.), vol. 22, pp. 133-161 en Shaw, S., Mills, C. 1995. Petrology and mineralogy in ARD prediction. Enviromine. Infomine, Inc. Dirección: http://technology.infomine.com/enviromine/ard/Mineralogy/Ritchie,%201994

Sengupta, M. (1993). Environmental Impacts of Mining. Monitoring, restoration and control. Lewis Publishers. EEUUA. P. 121

*SyRP-05*

# Analysis and treatment of hazardous wastes in a laboratory

# Caracterización y tratamiento de residuos peligrosos en el laboratorio

**María-del-Refugio GONZÁLEZ-SANDOVAL, María-del-Carmen DURÁN-DOMÍNGUEZ-DE-BAZÚA, Juan Luis RÍOS-VÁZQUEZ, José Alberto GUIDO-MARTÍNEZ, Landy Irene RAMÍREZ-BURGOS**
Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM

## RESUMEN

Un área fundamental de la investigación científica ambiental se desarrolla en los laboratorios, como los análisis fisicoquímicos que permiten caracterizar el objeto de estudio así como dar seguimiento a los distintos parámetros que controlan los procesos experimentales y que también pueden a su vez generar residuos peligrosos en el laboratorio que deben también tratarse adecuadamentes. El presente trabajo se divide en dos secciones, la primera referente a la aplicación de técnicas analíticas en la caracterización de residuos peligrosos de la industria minera conocidos como jales (del náhuatl "*xalli*", arenas finas) así como de sus lixiviados obtenidos en reactores conocidos como celdas de humedad que permiten hacer una aproximación sobre los elementos o compuestos potencialmente tóxicos que podrían liberarse al ambiente a partir de estos residuos. En la segunda se refiere a la recuperación de metales pesados residuales del análisis de demanda química de oxígeno (DQO). El tratamiento de residuos es una parte fundamental del trabajo que se realiza en el Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental, por lo tanto el fomentar métodos de análisis y tratamiento como los presentados a continuación es importante para conocer el impacto que estos pueden tener en el medio ambiente.

Palabras clave: Laboratorios, residuos peligrosos, estabilización, caracterización.

## INTRODUCCIÓN

El tratamiento y caracterización de los residuos peligrosos se lleva a cabo utilizando técnicas analíticas que permiten conocer la concentración y especiar ciertos elementos que son de interés por los efectos que producen en el medio ambiente. En el caso de los jales, los componentes de mayor interés ambiental son los elementos potencialmente tóxicos que contienen, los cuales generalmente son metales. Asimismo, en el caso presentado, por tratarse de jales residuales de un yacimiento de sulfuros masivos con alta concentración de sulfuro ferroso (pirita, $FeS_2$) que al oxidarse produce ácido sulfúrico, la identificación de sulfatos y hierro son también importantes indicador de la oxidación de la pirita y de otros sulfuros presentes.

Por otra parte, en la segunda sección se muestra la técnica de recuperación de metales que resultan de la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO), que es la cantidad de oxígeno consumido por las materias existentes en el agua, oxidables en unas condiciones

determinadas. Esta medida es una estimación de las materias oxidables presentes en el agua, cualquiera que sea su origen, orgánico o mineral.uno de los parámetros más importantes tanto en la caracterización de aguas residuales como en el seguimiento y en la determinación de la eficiencia de los sistemas de tratamiento de aguas.

## CARACTERIZACIÓN DE JALES

### *Espectroscopía de absorción atómica*

Para la determinación de metales en las muestras de jales, previamente digeridas aplicando el método EPA (1991) de digestión total en microondas para suelos, sedimentos y lodos, se utilizó la técnica de absorción atómica y los resultados obtenidos se compararon con los obtenidos por espectroscopia de emisión óptica inductivamente acoplada a plasma.

### *Determinación de hierro por espectrofotometria*

Se realizó una evaluación de la concentración de $Fe^{2+}$ en las muestras de lixiviados ácidos mediante una determinación espectrofotométrica en la cual un complejo de Fe2+ es formado con 1,-10 fenantrolina, $Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{2+}$ para posteriormente medir la absorbancia de la solución color rojiza (que se produce por la formación del complejo) mediante el espectrofotómetro. Como es común en este tipo de técnicas, los valores obtenidos se comparan con una curva de calibración elaborada a partir de soluciones de concentración conocida.

## TRATAMIENTO DE METALES MEDIANTE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

La demanda química de oxígeno nos ayuda para manejar ciertos residuos peligroso y a su vez obtener algunos elementos que se encontraban presentes en dicho residuo.

## METODOLOGÍA

### *Cuantificación de sulfatos*

La técnica (SEMARNAT, 2003) consiste en realizar la dilución de los sulfatos presentes en muestras de jal con HCl concentrado para posteriormente mediante turbidimetria (medir la reducción de la transmisión de luz debido a partículas de una suspensión y cuantifica la luz residual transmitida), determinar la concentración de los mismos en la muestra midiendo con el espectrofotómetro y comparando con una curva de calibración elaborada previamente con soluciones de concentración de sulfatos conocida. En esta investigación se aplicó a una muestra de jal de reciente descarga y a otra de jal ya intemperizada (jal viejo). A continuación se detallas los pasos de la extracción:

*Extracción de sulfatos:*

1.- Pesar 2 gramos de la muestra.
2.- Preparar una solución de HCl (40 ml a 50 ml) aproximadamente 0.1 M.
3.- Mezclar la muestra en 100 mL de la solución de HCl.
4.- Hervir durante 30 min para posteriormente filtrar y lavar con agua desionizada.

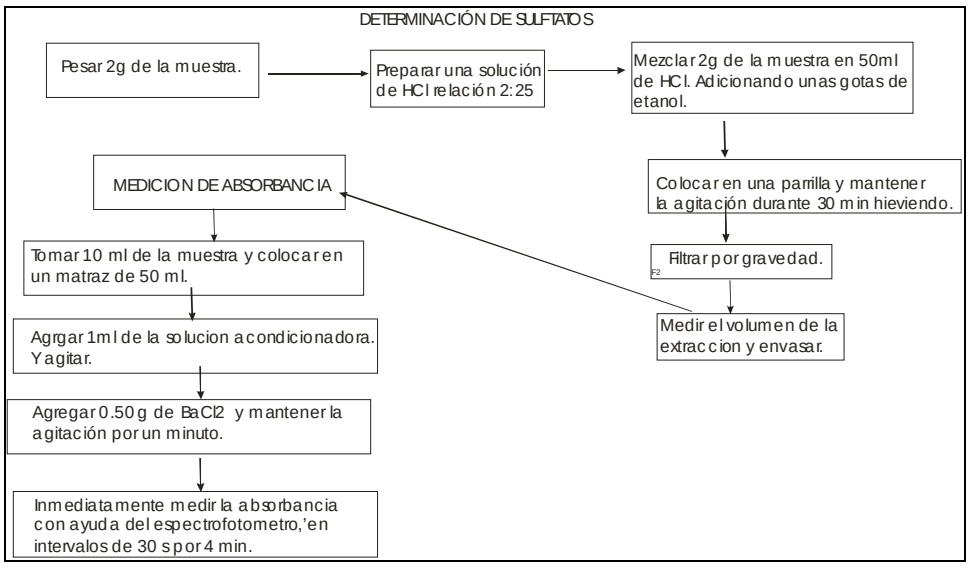
*Preparación del reactivo acondicionador*:

1.- Disolver en un vaso de precipitados 75g de NaCl en 300 mL de $H_2O$ desionizada.

2.- Agregar 100 mL de etanol al 95%.
3.- Adicionar 30 mL de HCl concentrado.

*Elaboración de la curva de calibración.*
1.- Disolver 147 mg de Na2SO4 secado por 2 h a 110°C en un litro de $H_2O$.
2.- Preparar por dilución soluciones con concentración de 0-40 mg/L de SO42- en intervalos de 5 mg/L.

*Formación y medición de la turbidez del $Ba_2SO_4$.*
1.- Tomar 10 mL de la muestra y colocar en un matraz de 50 mL.
2.- Agregar 1 mL de reactivo acondicionador y mezclar.
3.- Mientras se agita, agregar 0.50 g de BaCl y agitar a velocidad constante durante 1 min.
4.- Inmediatamente vaciar en la celda de absorbancia.
5.- Medir la turbidez en intervalos de 30 s por 4 minutos.
6.- Registrar en los 4 minutos e interpolar en la curva de calibración.




## ANÁLISIS DE METALES PRESENTES EN LIXIVIADOS ÁCIDOS POR MEDIO DE ABSORCIÓN ATÓMICA

1.- Para la caracterización de los lixiviados ácidos por absorción atómica, se seleccionaron las lámparas de cada uno de los elementos que se buscaban en las muestras.
2.-Se prepararon soluciones de los elementos buscados en distintas concentraciones, a fin de elaborar una curva de calibración de cada uno de ellos.
3.-Se leyeron cada una de las muestras problema para especiar y encontrar la concentración de estos en los residuos.

La siguiente tabla muestra la concentración en ppm de Fe en cada una de las muestras leídas.

**Muestras de Fe obtenidas de lixiviados y de jales**

| Muestra | Concentración por AA mg/L | % de error | Absorbancia promedio | Concentración por plasma, mg/L |
|---|---|---|---|---|
| **10 a24** | 13 | 0.6 | **0.522** | 15.39 |
| **LX1C136** | 2 | 3.4 | **0.116** | 1.4358 |
| **LX332** | 2 | 2.8 | **0.119** | 2.5928 |
| **10 a 26** | 10 | 2.5 | **0.447** | 12.21 |
| **LX1C342** | 3 | 2.1 | **0.192** | 4.0426 |
| **3 a4** | 14 | 0.9 | **0.551** | 15.1233 |
| **LX1C240** | 6 | 2.1 | **0.278** | 6.1454 |
| **LX1C239** | 6 | 1.9 | **0.303** | 6.6892 |
| **LX635** | 2 | 3.1 | **0.131** | 2.8770 |
| **10 a 22** | 13 | 0.5 | **0.506** | 15.2712 |
| **LX231** | 7 | 0.5 | **0.333** | 9.6090 |
| **LX2C343** | 3 | 4.4 | **0.171** | 3.5840 |
| **LX2C344** | **8** | **0.7** | **0.354** | **7.1186** |

De la misma forma se encontraron las concentraciones de Ni, Cr, Ag,Cu y Zn presentes en las muestras de lixiviado.

Los resultados finales se muestran en la siguiente tabla:

## CONCENTRACION PROMEDIO DE LOS METALES EN LAS MUESTRAS

| Metal | Concentración promedio mg/L |
|---|---|
| **Ni** | 0.66 |
| **Fe** | 6.84 |
| **Cr** | 1 |
| **Ag** | 0 |
| **Cu** | 2.6 |
| **Zn** | 0.91 |

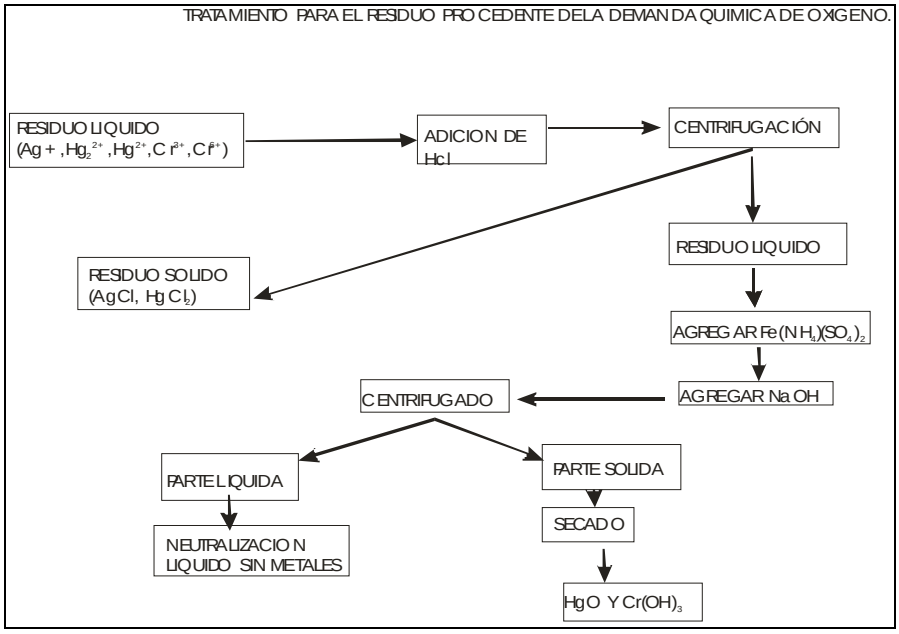
## TRATAMIENTO DE RESIDUOS POR DQO

1.- Colocar 1L en un vaso de precipitados de 4L.
2-. Agregar 20 mL de HCl 2N (bajo campana).
3.- Agitar durante 1 min con agitador debajo de la campana.
4.- Centrifugar el residuo a 3500 rpm a -10°C por 5 min.
5.- Colocar la fase liquida en un envase de p.p. de 4L.
6.- La fase sólida se coloca en un envase etiquetado para que sea tratado posteriormente.
7.- Agregar 20 g de sulfato ferroso amoniacal grado industrial y agitar por 5 min con un agitador de vidrio en la campana.
8.- Agregar NaOH 8N hasta lograr un pH=9.5
9.- Dejar enfriar durante 45 min o hasta que alcance una temperatura de 25°C.
10.- Si el pH > 9.5 agregar $H_2SO_4$ manteniendo la agitación constantemente.
11.- Cuando tenemos el pH deseado se centrifuga para que no cristalice durante 8 min a 3500 r.p.m y una temperatura de – 10°C.
12.- El residuo líquido se neutraliza para depositarlo en la tarja.
13.- en una charola de metal se coloca el residuo sólido para que este se seque y pueda almacenarse en un recipiente específico.

## DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE HIERRO POR MEDIO DE 1,10-FENANTROLINA

Materiales:

| | |
|---|---|
| Cubetas para espectrofotómetro | Espectrofotómetro |
| Matraces aforados | pH-metro |
| Pipetas aforadas de 25 y50 mL | Pipetas de 5 y 10 mL |
| Vaso de precipitado de 100 mL | Balanza analítica |
| Bureta de 25 mL | Matraz erlenmeyer |




Reactivos:
-1,10- fenantrolina ( disolver 0.308 g) de ortorfenantrolina en agua destilada y aforar a 100 mL
- $H_2SO_4$ concentrado
- clorhidrato de hidrioxilamina disolver 0.3081 g en agua destilada y aforar a 100 mL
- Amoniaco
- Agua destilada
-Sulfato ferroso
-Disolución de $KMnO_4$ 0.1 M

## OBTENCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN

Disolver 0.0127 g de $FeSO_4$ amoniacal con unas gotas de $H_2SO_4$ en un matraz de 100 mL
Añadir con bureta la disolución de de $KMnO_4$ 0.1 M hasta la coloración rosa persistente
Transferir a un matraz de 100 ml y aforar homogeneizando. La concentración final será de 19.93 ppm
Preparar disoluciones de trabajo transfiriendo a un vaso de p.p de 10 mL con 50 mL de agua destilada exenta de hierro, porciones de 0, 2, 3, 4, 5, 10, 15 y 20 mL de disolución madre junto con 5 mL de l a solución de clorhidratote hidroxilamina y 2 mL de reactivo orto-fenantrolina
Comparar y corregir el pH en un intervalo de (6-9) con la ayuda del $NH_3$ y el $H_2SO_4$
Transferir las soluciones de trabajo a matraces aforados de 100 mL y aforar
Esperar un tiempo mínimo de 1 h y leer la absorbancia a 505 nm frente a blanco
Construir una gráfica elaborando en las abcisas las concentraciones en mg/L y en las ordenadas la absorbancia.

## TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Tomar 50 mL de la muestra problema y transferir a un vaso de 100 mL
Añadir 5 mL de la disolución de clorhidrato de hidroxilamina y 2 mL de fenantrolina
Comprobar que el pH se encuentre entre 6 y 9, si no es así corregir con amoníaco o $H_2SO_4$
Transferir a un matraz aforado de 100 mL y aforar.
Esperar un tiempo mínimo de 1 h y leer la absorbancia a 505 nm
Determinar la concentración de hierro en la muestra.

## RESULTADOS EN LA DETERMINACIÓN DE HIERRO POR MEDIO DEL MÉTODO DE LA FENANTROLINA

Análisis de las primeras muestras de lixiviados ácidosÑ

| Muestra | Valor de pH | Abs máxima | Concentración, mg/L |
|---|---|---|---|
| Residuo de jal con hidroxilamina | 4-6 | 0.027 | .09716 |
| Residuo de jal sin hidroxilamina | 4-6 | 0.005 | No se detecta |
| Residuo ABA con hidroxilamina | 4-6 | 0.262 | 7.3603 |
| Residuo ABA sin hidroxilamina | 4-6 | 0.487 | 14.31 |
| Muestra 7b, 5/12/05 sin hidroxilamina | 4-6 | 0.516 | 5.211 |
| Muestra 7a, 5/12/05 sin hidroxilamina | 4-6 | 0.283 | 8.009 |

Se realizaron además análisis de las muestras 7a y 7b de los años 2005 y 2006, sin embargo no se incluyen en la tabla de resultados debido a que no presentaron coloración al agregar el reactivo 1,10- fenantrolina.

Se realizó análisis a varias muestras en las que se sabia la concentración de $Fe^{2+}$

Todas las muestras fueron tratadas con hidroxilamina para reducir todo el $Fe^{3+}$ y determinar el Fe total.

| Muestra | Valor de pH | Abs máxima | concentración (mg/L) | Resultados ICP (mg/L) |
|---|---|---|---|---|
| Muestra 3a 17/01/06 | 4-6 | 0.68 | 20.27994 | 9.08 |
| Muestra 5a 17/01/06 | 4-6 | 0.825 | 24.7616 | 16.64 |
| Muestra 3a 01/02/06 | 4-6 | 0.818 | 24.5452 | 15.92 |
| muestra 1b 01/02/06 | 4-6 | 0.066 | 1.3024 | 5.85 |
| Muestra ABA | 4-6 | 0.302 | 8.59 | No se hizo |
| Muestra de residuo de jal viejo | 4-6 | 0.031 | .2206 | No se hizo |

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

De acuerdo con los resultados de la técnica de concentración de sulfatos, se observa que el valor obtenido de 0.62% en peso corresponde aproximadamente con el reportado por la mina ya que se dio un valor de 0.70% para la muestra de jal utilizada.

| RESULTADOS DE LA EXTRACCIÓN DE SULFATOS | | | |
|---|---|---|---|
| SOLUCIÓN | Dilución | Absorbancia máxima | Concentración |
| MUESTRA DE JAL PJJ02-0805 | | | |
| Solución 1 | Ninguna | 0.173 | 0.7% |
| Solución 2 | Ninguna | 0.143 | 0.60% |
| MUESTRAS DE JAL VIEJO | | | |
| 1.1 | Ninguna | .091 | 1.33% |
| 1.2 | Ninguna | .098 | 1.33% |
| 2.1 | Ninguna | 1.08 | 1.35% |
| 2.2 | Ninguna | 1.315 | 2.35% |
| a.1 | Ninguna | 1.33 | 2.38% |
| a.2 | Ninguna | 1.33 | 2.38% |
| b.1 | Ninguna | 1.365 | 2.001% |
| b.2 | Ninguna | 1.4 | 2.05% |

En cuanto a los resultados de absorción atómica encontramos que hay una gran concentración de Fe en los lixiviados estudiados, además de otros metales que se encuentran disueltos que pueden ser potencialmente peligrosos y que es necesario caracterizar para su posterior tratamiento.

La técnica de caracterización de $Fe^{2+}$ por medio del 1,10-fenantrolina nos arroja resultados que varían de acuerdo al pH de cada una de las muestras y aunque algunos de los resultados obtenidos coinciden en el rango de los que se reportan por medio de la técnica de emisión atómica, es necesario desarrollar un poco mas la metodología para identificar posibles alteraciones, ya sea por influencia del pH de las muestras o por algún tipo de sustancia que interfiera con el método.

El tratamiento de residuos por la demanda química de oxigeno nos muestra que la cantidad de residuos potencialmente peligrosos que podemos encontrar en las aguas residuales producidas en el laboratorio debe tomarse en consideración para que la técnica sea aplicada en la mayoría de ellos, ya que aunque la DQO hecha a los residuos solo nos permite especiar los elementos presentes y no la concentración de los mismos nos da una aproximación de los elementos contaminantes que deben ser tratados en cada uno de los residuos obtenidos.

## CONCLUSIONES

Se observo que todos los métodos que se utilizaron fueron de gran ayuda aunque hubo algún método que no cumplió con el objetivo de estudio que esperábamos, por ejemplo la técnica de fenantrolina es necesario desarrollarla un poco más debido a que se observaron variaciones en los resultados cuando se usaban muestras con un pH muy ácido. Estos métodos que se presentaron tienen como función entender y comprender más el estudio y análisis de las muestras residuales y

una manera de buscar tratamientos de estos residuos peligrosos, todas estas pruebas son a nivel laboratorio pero que también puede en un momento ser utiles en la industria.

## REFERENCIAS

Environmental Protection Agency. 1991. Method 3051. Microwave Assisted Acid Digestion Of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. Revision 0. EEUU

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. 2004. Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción y operación y postoperación de presas de jales. México, D.F. México

***SyRP-06***

# Effect of the mesophilic and thermophilic anaerobic degradation in the stabilization of the biological sludge with high content of pathogen microorganisms

# Efecto de la degradación anaerobia mesofílica y termofílica en la estabilización de lodos biológicos con alto contenido de microorganismos patógenos

**J. A. RENDÓN [(a)], J. M. MÉNDEZ [(a)], I.J. ESPINOSA [(b)].**

*[(a)] Instituto Tecnológico de Orizaba. División de Estudios de Posgrado e Investigación.*
*[(b)]Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica. Av. Tecnológico No.852, Col. Emiliano Zapata. 94320 Orizaba, Veracruz. Tel:01(272)72-570-56. E-mail: jmmendez@itorizaba.edu.mx; jars_saga@hotmail.com*

## Abstract

Currently, the produced sludge in the center of Veracruz State is disposed in sites where the rates of application are not controlled and only are dehydrated and not stabilized before its deposit. The anaerobic digestion is an alternative of sludge stabilization due to low operation cost. The objective of this study was to evaluate the mesophilic and thermophilic anaerobic digestion process for the biosolids production. For the mesophilic process a hermetically closed 4 liter mesophilic reactor was used and for the thermophilic process an 8.5 liter fiberglass ovoid reactor was used. The sludge used was obtained from a (UASB). For the mesophilic batch system, the organic matter (VTS) was reduced from 60.3% to 37.5% with 31 d of hydraulic residence time (HRT). The process displays a stable operation, reducing 38% of VTS with organic load of 1.76 kg VTS/$m^3$ d. In thermophilic conditions (55°C), the process reduced form 61.84 up to 35% VTS with 28d of HRT and 3.9 kg VTS/$m^3$.d fulfilling with the criteria of vector attraction reduction. The obtained results demonstrated that the process in thermophilic conditions inactive the totality of fecal coliforms and *Salmonella* spp., meeting with the limit of class A biosolids. However, in mesophilic conditions, the digested sludge shall be treated in a process to significantly reduce pathogens.

**Keywords**: fecal coliforms, mesophilic anaerobic digestion, *Salmonella* spp., sludge, thermophilic anaerobic digestion.

## Introduction

The sludge's produced in wastewater treatment plants should be treated for its disposal or beneficial reuse. Unfortunately in Mexico they are not treated and even in some cases, they do not receive treatment at all before being deposited, causing negative effects in public health and the environment. According to several authors, the sludge generated in Mexico contains high concentrations of pathogenic microorganisms which exceed the maximum limits of the NOM-004 SEMARNAT-2002.[13] The concentration of pathogens in our country ( fecal coliforms $6.9X10^9$ MPN/g TS and *Salmonella* spp. $2.1X10^6$ MPN/g TS ) are more elevated than those reported in countries like the USA ( fecal coliformes $2X10^7$ MPN/g TS and *Salmonella* spp. $2.1X10^2$ MPN/g TS) and in the Unit King were it reported fecal coliforms' concentration from

$3.6X10^4$ to $1.4X10^6$ MPN/g TS and *Salmonella* spp. From $1.4X10^2$ a $4.2X10^4$ MPN/g TS [4, 6-9, 14].

Orizaba's region produces approximately 6 ton/day of wastewater sludge which because of their source require an stabilization treatment before being deposited. Currently the sludge is incinerated and the organic matter and nutrients present are eliminated. This reflects on high-cost treatment.

In an attempt to demonstrate the applicability of alternative technologies, the aim of this research is to evaluate the mesophilic (35° C) and thermophilic (55° C) anaerobic digestion for biosolids' production and microorganisms' inactivation (indicators and pathogenic). The anaerobic digestion has been recognized largely as the base of the sustainable waste management, for the production of methane, which is a source of energy. [11] The mesophilic process is the most utilized for the reduction of organic matter in the sludge. Although a better treatment in the reduction of volatile solids and pathogen organisms inactivation can be obtained by the digestion at 55°C. [15] The process of thermophilic anaerobic digestion is faster than the mesophilic [1] since bigger hydrolysis of particles is obtained. However, the interval thermophilic can be more unstable, most of all because of the bigger toxicity of certain compounds at high temperatures, as the ammonia ($N\text{-}NH_4$) or the long chained fat acids.[5]

**Materials and methods**

The sludge under consideration was obtained from a wastewater treatment plant, which operates with UASB reactors and it feeds with municipal and industrial wastewater from Orizaba's valley. The physicochemical characterization of the substrate was carried out by determining the contents of total solids using method 2540B from Standard Methods (SM)[2], total volatile solids with the method 2540E SM[2], as well as pH for potenciometric method and temperature with a thermocouple. The microbiological characterization was determined with fecal coliforms and *Salmonella* spp., both with the method established by the NOM-004-SEMARNAT-2002[13]. Alkalinity ratio was determined with partial alkalinity (pH end point 5.75) and total alkalinity (pH end point 4.3). Methane content in biogas was measured by gas chromatography using a thermal conductivity detector. The mesophilic anaerobic reactor (MAR), utilized in this study, was constructed with stainless steel at pilot scale which consists of a tank of hermetic closing with 4 liter capacity, an engine which reaches 200 rpm's, as well as a resistance and a thermostat for temperature control. The reactor was fed with 3500 mL of sludge with TS's contents of 2.6% and 60.3% of VTS, which corresponds to 54.56 Kg VTS/$m^3$.

The thermophilic anaerobic reactor (TAR) was constructed in fiberglass with ovoid form, with a capacity of 8.5 liters. The reactor consists of an engine which attains 220 rpm's, it has an external heating system based in a system of dry heating, using an electronic inter-heat exchanger to attain the temperature of 55 ± 1° C; The system is selfadjustable to variations of temperature and it is equipped with alarms to indicate temperature variations. This system has a temperature sensor, which has as a permanent function to monitor the temperature inside of the digester to avoid possible variations. The reactor was fed with 7000 ml of sludge with TS's contents of 2.6% and 61.84% of VTS, which corresponds to 109.2 Kg VTS/$m^3$ of organic load.

The period of digestion in batch for both reactors (MAR and TAR) started simultaneously. The evaluation of the physicochemical parameters was determined daily in triplicate. The microbiological parameters were determined at the beginning and at the end of the study in batch. It is important to mention that due to the anaerobic nature of the substratum the incorporation of inoculate for the starting of the reactor was not required.

**Results and discussion**

Based on the characterization made of the sludge in Table 1, it is observed that these present high concentrations of total volatile solids (60.3% and 61.84% for MAR and TAR, respectively). It is pertinent to mention the presence of a high contents of pathogen microorganisms; 6 and 5 log MPN/g TS for fecal coliforms and *Salmonella* spp., for MAR and TAR, respectively. It is possible to emphasize that the values of pH (7.04 and 7.02) are appropriate for the sludge's treatment in anaerobic conditions, contrasting with those produced in physicochemical treatments, which partially are acidified (pH 5.7) by the coagulant presence and slow down the adaptation of biological processes [9,10].

**Table 1.** Characterization of the residual sludge

| PARAMETERS | MAR | TAR | UNITS |
|---|---|---|---|
| pH | 7.04 ± 0.04 | 7.02 ± 0.03 | |
| Temperature | 35 ± 2 | 55 ± 1 | °C |
| Totals Solids (TS) | 2.6 ± 0.2 | 2.6 ± 0.2 | % w/w |
| Organic matter (VTS) | 60.3 ± 1.02 | 61.84 ± 1.04 | % w/w |
| Alkalinity ratio | 0.49 ± 0.03 | 0.43 ± 0.02 | Alk 5.75 / Alk 4.3 |
| Influente volatile fraction | 23.19 | 23.78 | % VTS/TS |
| Organic load | 54.56 | 109.2 | Kg VTS/$m^3$ |

MAR: Mesophilic anaerobic reactor; TAR: Thermophilic anaerobic reactor

The process started with a 60.3% and 61.84% of organic matter for the MAR and TAR, respectively, that it was reduced down to 37.2% with a hydraulic residence time (HRT) of 31 days of digestion in the MAR and reduced up to 35% in a HRT of 28 days for the TAR, fulfilling with the NOM-004-SEMARNAT-2002, that considers a reduction of 38% of organic matter present in the initial sludge to be considerate as biosolid. In the figure 1, is represented the reduction of organic matter in the process batch for the MAR and the TAR, it is observed a high removal rate in the TAR due to the temperature, in agreement with Cabirol *et al.,* 2001[3] who mentioned that the process to 55°C presents a most efficient removal due to the temperature increases the velocity of the biochemical reactions.

VTS's removal was attained within 31 days of HRT with an organic load of 1.76 kg VTS/$m^3$ a day for the MAR and 28 days HRT and an organic load of 3.9 kg VTS/$m^3$ a day for the TAR, which indicates that the thermophilic anaerobic digestion has a bigger efficiency.

In Table 2, the characteristics of the sludge to the ending of the period of stabilization in batch are presented. for the mesophilic system with a HRT of 31 days at 35°C and for the thermophilic with a HRT of 28 days at 55ºC.

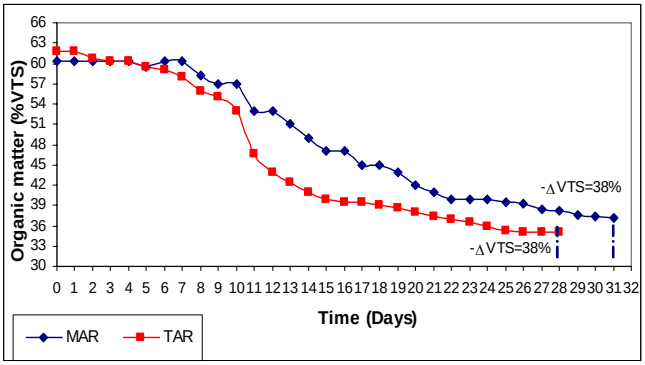



**Fig. 1.** Total volatile solids reduction by mesophilic and thermophilic anaerobic digestion

**Table 2.** Characterization of the stabilized sludge of the MAR and TAR

| PARAMETERS | MAR | TAR | UNITS |
|---|---|---|---|
| pH | 7 ± 0.04 | 7.02 ± 0.04 | |
| Temperature | 35 ± 2 | 55 ± 1 | °C |
| Hydraulic residence time (HRT) | 31 | 28 | Days |
| Totals solids (TS) | 3.6 ± 0.2 | 2.05 ± 0.3 | % w/w |
| Organic matter (VTS) | 37.2 ± 1.04 | 35 ± 1.02 | % w/w |
| Alkalinity ratio | 0.49 ± 0.04 | 0.48 ± 0.03 | Alk 5.75 / Alk 4.3 |
| Effluent volatile fraction | 10.33 | 17.07 | % VTS/TS |
| Reduction of VTS | 38.31 ± 0.5 | 43.4 ± 0.42 | % |

Due to the contents of pathogen microorganisms is one of the principal problems of the sludge in Mexico. In this study removal efficiency of fecal coliforms and *Salmonella* spp. was evaluated, in the two modes of the anaerobic process. Table 3 shows that the process at 35° C was capable of deactivate 2 logarithmic units of fecal coliforms and *salmonella* spp., fulfilling the maximum limit for biosolids class C, in terms of fecal coliforms. However, *salmonella* spp.'s concentration surpassed the maximum limit even for biosolids of the same class. Under these conditions the process gets limited for its application. On the other hand to finalize the process of digestion to 55° C, the totality of the bacterial groups examined, was removed in a 100%, that guarantees the fulfillment of the present-day's regulation and the production of the class A biosolids.

In addition, the process in mesophilic conditions was operated in semi-continuous flow in a period of 30 days to compare the results obtained in the stage of operation in batch. Table4 presents the conditions of operation.

**Table 4.** Conditions of semi-continuous operation for the mesophilic anaerobic digestion

| Value of pH | Temperature (° C) | Organic load (kg STV/$m^3$ day) |
|---|---|---|
| 7 ± 0.5 | 35 ± 2 | 1.76 |

**Table 3.** Survival of pathogen microorganisms in sludge treated by mesophilic and thermophilic anaerobic digestion

| Microorganism | Raw Sludge (UASB) | Digested Sludge in MAR at 35° C with 31 days of HRT | Digested Sludge in TAR at 55° C with 28 days of HRT | M. P. L. NOM-004-SEMARNAT-2002 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Class A | Class B | Class C |
| Fecal coliforms (log MPN/g TS) | 6 | 4 | 0 | < 3 | <3 | < 6.3 |
| *Salmonella* Spp. (log MPN/g TS) | 5 | 3 | 0 | <0.47 | <0.47 | <2.47 |

M. P. L.: Maximum permissible limit for pathogenic and parasitic in sludge and biosolids
MPN: most probable number

In Figure 2 it is observed the behavior of the total volatile solids in semi-continuous system; it is appreciated that in the first three days, the consumption of the added substratum presents instability, caused for 112 mL's addition of raw sludge that represents 1.76 kg VTS/ $m^3$ a day. The process continues on adaptation but it is capable to consume an average of 37.98 ± 0.46% of the organic matter added per day fulfilling permanently with the biosolids production. According to Noyola *et al.*, 2005[12], the obtained results of pH (7 ± 0.5) and alkalinity ratio (0.46-0.48) are acceptable for the stability of anaerobic digestion process. Figure 3 shows the behavior of the biogas production in the semi-continuous system, where the permanent removal of total volatile solids stirred per day generates an average production of 129 ± 24.37mL of biogas with a concentration of 43% of methane in volume.

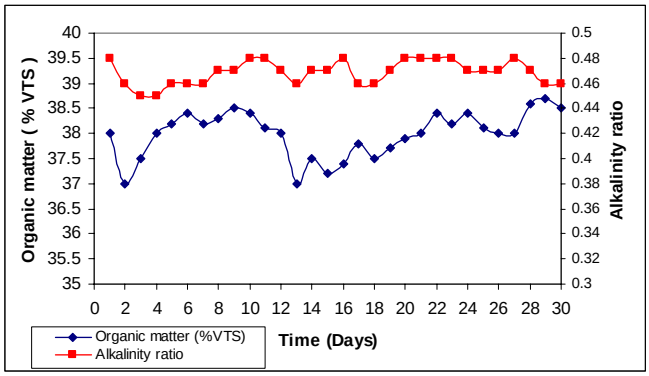



**Fig. 2.** Behavior of the organic matter in semi-continuous system in the mesophilic anaerobic reactor

## Conclusions

Based on obtained results, it is possible to conclude that the anaerobic digestion is an alternative of treatment for the stabilization of combined sludge which is recommended in developing countries like Mexico to substitute technologies with high energetic cost.

The process of mesophilic anaerobic digestion can reduce significantly the organic compounds present in the sludge until levels that fulfill with the NOM-004-SEMARNAT-2002 in hydraulic

retention times of 31 days with a low load (1.76 Kg VTS/$m^3$ day).Nevertheless the process only removes 2 logarithmic units of pathogen microorganisms; That does it not viable for its application in present conditions, in spite of the apparent stability of the process.

The process of thermophilic anaerobic digestion presents bigger efficiencies to those obtained to 35°C. The obtained results suggest high velocity in the reactions that involve the conversion of organic components in products as methane. The process can guarantee the production of biosolids without restriction of reuse when it is operated with a high organic load (3.9 Kg VTS/$m^3$ d), 28d of hydraulic retention time at 55°C. In these conditions, it was possible the total inactivation of the microorganisms evaluated.

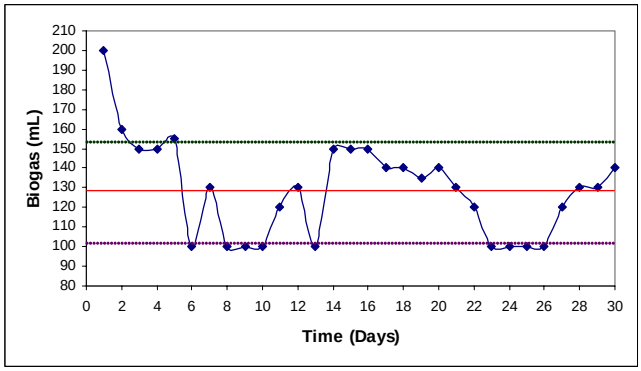



**Fig. 3.** Production of biogas during the semi-continuous operation of the mesophilic anaerobic reactor

**References / Referencias**

[1] Ahring B. K., Ibrahim A. A., Mladenovska Z. 2001. Effect of temperature increase from 55 to 65°C on performance and microbial population dynamics of an anaerobic reactor treating cattle manure, *Water Research* Vol. 35, No. 10, pp. 2446-2452.

[2] APWA-AWWA-WPCF. 1995. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 19ª edición, Washington, DC, EEUUA.

[3] Cabirol N., Rojas-Oropeza M., Noyola A. 2002. Removal of helminth eggs and fecal coliformes by anaerobic thermophilic sludge digestion, *Water Science and Technology*, 45(10):269-274.

[4] Crewe W. 1984. Transmission of *Taenia saginata* in Britain. Annals of Tropical Medicine and Parasitology, 78:249-251.

[5] Gallert C, Winter J. 1997. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source sorted organic wastes: Effect of ammonia on glucose degradation and methane production. App1 Microbial Biotechnol. 48:405-410.

[6] Jiménez B., Barrios J. A., Maya C. 2000. Class B Biosolids production from wastewater sludge with high pathogenic contents generated in an advanced primary treatment. *Water Science and Technology*, 42(9):103-110.

[7] Jiménez B., Muñoz A. M., Barrios J. A. 1997. Estudio para fundamentar la propuesta de norma oficial mexicana en materia de tratamiento y disposición de lodos provenientes de plantas de tratamiento de aguas municipales. Reporte final elaborado para la Comisión Nacional el Agua. México. 107 p.

[8] Jiménez B, Barrios, J. A., Méndez J. M., Díaz, J. 2004. Sustainable Sludge Management in Developing Countries. Water Science and Technology. (49)10:251-258.
[9] Méndez J M, Alvarado-Lassman A, González C., López A. (2006). Determination of kinetic parameters in the disinfection with ammonia of dehydrated physicochemical sludge from a bird slaughterhouse. Proceedings of the Twenty-First International Conference on Solid Waste Technology and Management, sponsored by The Journal of Solid Waste Technology and Management. EEUUA.
[10] Méndez J.M. Jiménez B., Maya C. 2004. Disinfection Kinetics of Pathogens in Physicochemical Sludge Treated With Ammonia. Water Science and Tehcnology, 50(9):67-74.
[11] Nidal M., Grietje Z., Huub G., Lettinga G. 2004. Anaerobic sewage treatment in a one-stage UASB reactor and a combined UASB-Digester system. Water Research, 38:2348-2358.
[12].Noyola A., Tinajero A. 2005. Effect of biological additives and micronutrients on the anaerobic digestion of physicochemical sludge. Water Science and Technology. 52(1-2):275-281.
[13]Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002. Protección ambiental.- Lodos y biosólidos.-Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final.
[14] Reimers R. S., McDonell D., Little M. 1986. Chemical Inactivation of pathogens in municipal sludge. In: Control of sludge pathogens. Ed. C.A. Sober. Water Pollution Control Federation, Washington, D.C. EEUUA, pp. 1-23.
[15] Young-Chae Song, Sang-Jo Kwon, Jung-Hui Woo. 2004. Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic and thermophilic digestion of sewage sludge. Water Research. 38:1653-1662.

## Efecto de la degradación anaerobia mesofílica y termofílica en la estabilización de lodos biológicos con alto contenido de microorganismos patógenos

**Resumen**

Los lodos producidos actualmente en la región centro del estado de Veracruz, son depositados en sitios donde no se controlan las tasas de aplicación y sólo son deshidratados y no estabilizados antes de su depósito. La digestión anaerobia es una alternativa para la estabilización de los lodos debido a su bajo costo de operación. El objetivo de este estudio fue evaluar la digestión anaerobia en condiciones mesofílicas (35°C) y termofílicas (55°C) para la producción de biosolidos. Para el estudio mesofílico se utilizo un reactor herméticamente cerrado con una capacidad de 4 litros y para el sistema termofílico un reactor ovoide de fibra de vidrio con una capacidad de 8.5 litros. Los lodos fueron obtenidos de un reactor biológico (UASB). Para el sistema mesofílico en batch, el contenido orgánico (STV) fue reducido de 60.3% a 37.2% con tiempo de retención hidráulica (TRH) de 31 días. El proceso presenta estabilidad de operación reduciendo un 38% de STV presentes con una carga orgánica de 1.76 Kg STV/$m^3$ d. En condiciones termofílicas (55°C), redujo STV de 61.84% a 35% con un TRH de 28 dias y una carga orgánica de 3.9 Kg STV/$m^3$ d, cumpliendo con el criterio de reducción de atracción de vectores. Los resultados obtenidos demostraron que el proceso en condiciones termofílicas inactivo la totalidad de coliformes fecales y *Salmonella* spp., cumpliendo con los limites máximos permisibles para biosolidos clase A. En cambio, en condiciones mesofílicas, los lodos digeridos deben ser tratados con un proceso de inactivación de microorganismos patógenos.

**Palabras clave:** Coliformes fecales, digestión anaerobia mesofílica, digestión anaerobia termofílica, lodos residuales, *Salmonella* spp.

## Introducción

Actualmente, los lodos producidos en plantas de tratamiento de aguas residuales, deben ser estabilizados para su depósito final o uso benéfico. Desafortunadamente en México, son tratados de manera inadecuada e incluso en algunos casos, no reciben tratamiento alguno antes de ser depositados, causando efectos negativos en la salud publica y el ambiente. De acuerdo con diversos autores, los lodos generados en México contienen elevadas concentraciones de microorganismos patógenos que rebasan los límites máximos permisibles de la NOM-004-SEMARNAT-2002.[13] Así, las concentraciones reportadas de patógenos en el país (coliformes fecales $6.9x10^9$ NMP/g ST y *Salmonella* spp. $2.1x10^6$ NMP/g ST) son muy elevadas comparadas a las reportadas en países como Estados Unidos (coliformes fecales $2x10^7$ NMP/g ST y *Salmonella* spp. $2.1x10^2$ NMP/g ST) y Reino Unido donde se reportan concentraciones de coliformes fecales que van de $3.6x10^4$ a $1.4x10^6$ NMP/g ST y *Salmonella* spp. en el orden de $1.4x10^2$ a $4.2x10^4$NMP/g ST. [4, 6-9, 14]

En la región de Orizaba se producen aproximadamente 6 ton/día de lodo residual los cuales por su origen requieren un tratamiento de estabilización para su depósito. En las condiciones actuales los lodos son incinerados, lo que agota la materia orgánica y los nutrientes presentes incluyendo un elevado costo de tratamiento.

En un intento de demostrar la aplicabilidad de tecnologías alternas la presente investigación tiene como objetivo principal el evaluar la digestión anaerobia mesofílica (35°C) y termofílica (55°C) para la producción de biosolidos e inactivación de microorganismos (indicadores y patógenos). El proceso ha sido reconocido ampliamente como la base de la gestión sostenible de desechos debido a la producción de metano como fuente de energía [11]. El proceso mesofílico es el más utilizado para la reducción de materia orgánica en lodos. Aunque un mejor tratamiento en la reducción de sólidos volátiles y la inactivación de organismos patógenos se puede obtener mediante la digestión a 55° C.[15] El proceso de digestión anaerobia termofílica es más rápido en comparación con el mesofílico [1] ya que se obtiene mayor hidrólisis de partículas. Sin embargo, el intervalo termofílico puede ser más inestable, sobre todo por la mayor toxicidad de determinados compuestos a altas temperaturas, como el nitrógeno amoniacal o los ácidos grasos de cadena larga. [5]

## Materiales y métodos

Los lodos en estudio fueron obtenidos de una planta de tratamiento de aguas residuales, la cual opera con reactores UASB y se alimenta con aguas residuales municipales e industriales del valle de Orizaba. La caracterización fisicoquímica del sustrato se realizó determinando el contenido de sólidos totales mediante el método 2540 B Standard Methods (SM)[2], sólidos totales volátiles a partir del método 2540 E SM [2], así como pH por método potenciométrico y temperatura con un termopar. La caracterización microbiológica se realizó determinado coliformes fecales y *Salmonella spp.*, ambas con el método establecido en la NOM-004-SEMARNAT-2002 [13]. El biogás producido se determinó con una técnica de cromatografía de gases usando un detector de conductividad térmica para evaluar el metano. La relación de alcalinidad fue determinada con la alcalinidad parcial (pH 5.75) y la alcalinidad total (pH 4.3). El reactor anaerobio mesofílico (RAM), utilizado en este estudio, fue construido en acero inoxidable a escala piloto y consta de

un tanque de cierre hermético con capacidad de 4 litros, un motor con velocidad de 200 rpm así como un sistema para el control de la temperatura. El reactor fue alimentado con 3500 mL de lodo residual con un contenido de ST de 2.6 % y 60.3 % de STV que corresponde a una carga de 54.56 Kg STV/$m^3$. Por su parte, el reactor anaerobio termofílico (RAT), fue construido en fibra de vidrio con forma ovoide, con capacidad de 8.5 litros. El reactor tiene un mezclador con velocidad máxima de 220 rpm, Y un sistema de calentamiento externo basado en un sistema de calefacción en seco, con una temperatura máxima de 150° C. El sistema es auto ajustable a variaciones de temperatura. El reactor fue alimentado con 7000 mL de lodo residual con un contenido de ST de 2.6 % y 61.84 % de STV correspondiente a una carga de 109.2 Kg STV/$m^3$.

El periodo de digestión en batch para ambos reactores (RAM y RAT) se inicio de forma simultánea. La evaluación de los parámetros fisicoquímicos se realizó diariamente por triplicado. Los parámetros microbiológicos se determinaron al inicio y al final del estudio en batch. Es importante mencionar que bebido a la naturaleza anaerobia del sustrato no se requirió la incorporación de un inoculo para el arranque del reactor.

**Resultados y discusión**

Con base en la caracterización realizada del lodo en estudio, en la tabla 1, se observa que éstos presentan concentraciones elevadas de Sólidos Totales Volátiles (60.3% y 61.84% para RAM y RAT respectivamente). Cabe destacar la presencia de elevados valores de microorganismos patógenos; 6 y 5 log NMP/g ST para coliformes fecales y *Salmonella* spp., tanto para el RAM y RAT. Cabe destacar que los valores de pH (7.04 y 7.02) son apropiadas para el tratamiento de los lodos en condiciones anaerobias, contrastando con aquellos producidos en tratamientos fisicoquímicos, los cuales son parcialmente acidificados (pH 5.7) por la presencia de coagulantes y retardan la adaptación de procesos biológicos [9,10].

**Tabla 1.-** Caracterización del lodo residual

| PARÁMETRO | RAM | RAT | UNIDADES |
|---|---|---|---|
| PH | 7.04 ± 0.04 | 7.02 ± 0.03 | |
| Temperatura | 35 ± 2 | 55 ± 1 | °C |
| Sólidos Totales (ST) | 2.6 ± 0.2 | 2.6 ± 0.2 | % m/m |
| Materia Orgánica (STV) | 60.3 ± 1.02 | 61.84 ± 1.04 | % m/m |
| Relación de Alcalinidad | 0.49 ± 0.03 | 0.43 ± 0.02 | Alc 5.75 / Alc 4.3 |
| Fracción volátil del influente | 23.19 | 23.78 | % STV/ST |
| Carga orgánica | 54.56 | 109.2 | Kg STV/$m^3$ |

RAM: Reactor anaerobio mesofílico; RAT: Reactor anaerobio termofílico.

El proceso inició con un 60.3% y 61.84% de materia orgánica para el RAM y RAT respectivamente, que fue reducido hasta 37.2% con un Tiempo de retención hidráulica (TRH) de 31 días de digestión en el RAM y hasta 35% en un TRH de 28 días para el RAT, cumpliendo con la NOM-004-SEMARNAT-2002, que considera una reducción de 38 % de materia orgánica presente en el lodo inicial para ser considerado biosólido debido a la reducción de organismos vectores. En la Fig. 1, se presenta la reducción de materia orgánica durante el proceso en batch para el RAM y el RAT, se observar una mayor tasa de remoción en el RAT debido a la temperatura, en acuerdo con Cabirol *et al*., 2001.[3] quienes mencionan que el proceso a 55°C,

presenta mejores eficiencias de remoción debido a que la temperatura incrementa la velocidad de las reacciones bioquímicas.

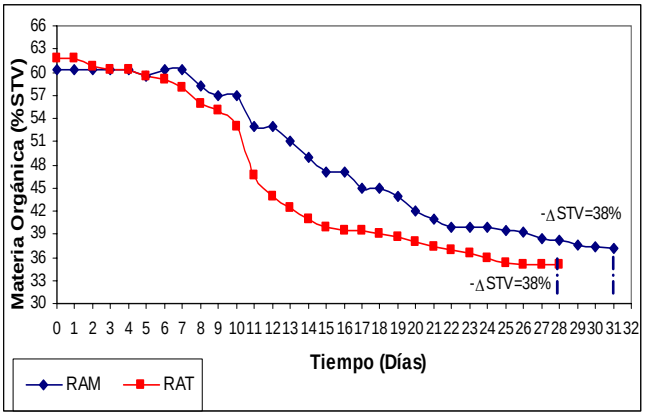



**Fig. 1.-** Remoción de sólidos totales volátiles en la digestión anaerobia mesofílica y termofílica

La remoción de STV fue alcanzada en 31 días de TRH con una carga de 1.76 kg STV/$m^3$ día para el RAM y 28 días de TRH con una carga orgánica de 3.9 kg STV/$m^3$ día para el RAT, lo que indica que la digestión anaerobia termofílica tiene una mayor eficiencia. En la tabla 2 se presentan las características del lodo al final del periodo de estabilización en batch tanto para el sistema mesofílico con un TRH de 31 días a 35° C como para el termofílico con un TRH de 28 días a 55° C.

**Tabla 2.-** Caracterización del lodo estabilizado del RAM y RAT

| PARÁMETRO | RAM | RAT | UNIDADES |
|---|---|---|---|
| PH | 7 ± 0.04 | 7.02 ± | |
| Temperatura | 35 ± 2 | 55 ± 1 | °C |
| Tiempo de residencia hidráulica | 31 | 28 | Días |
| Sólidos Totales (ST) | 3.6 ± 0.2 | 2.05 ± 0.3 | % m/m |
| Materia Orgánica (STV) | 37.2 ± 1.04 | 35 ± 1.02 | % m/m |
| Relación de Alcalinidad | 0.49 ± 0.04 | 0.48 ± 0.03 | Alc 5.75 / Alc 4.3 |
| Fracción volátil del efluente | 10.33 | 17.07 | % STV/ST |
| Remoción de STV | 38.31 ± 0.5 | 43.4 ± 0.42 | % |

Debido a que el contenido de microorganismos patógenos es uno de los principales problemas de los lodos en nuestro país. En este estudio se evaluó la eficiencia de remoción de coliformes fecales y *salmonella* ssp., en las dos modalidades del proceso anaerobio. La tabla 3 muestra que el proceso a 35° C fue capaz de inactivar solo 2 unidades logarítmicas de coliformes fecales y *salmonella* spp., cumpliendo con el límite máximo permisible para biosolidos clase "C", en términos de coliformes fecales. Sin embargo, la concentración de *salmonella* spp. superó el limite máximo permisible incluso para biosolidos de la misma clase. En estas condiciones el proceso queda limitado para su aplicación. Por su parte al finalizar el proceso de digestión a 55° C, la

totalidad de los grupos bacterianos analizados, fue removida en un 100%, lo que garantiza el cumplimiento de la normatividad actual vigente y la producción de biosolidos clase A.

**Tabla 3.-** Efecto de la digestión anaerobia mesofílica y termofílica en la inactivación de microorganismos patógenos

| **Microorganismo** | **Lodo Crudo (UASB)** | **Lodo digerido en RAM a 35°C con TRH de 31 días** | **Lodo digerido en RAT a 55°C con TRH de 28 días** | **L. M. P. NOM-004-SEMARNAT-2002** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | **Clase A** | **Clase B** | **Clase C** |
| Coliformes fecales (log NMP/g ST) | 6 | 4 | 0 | < 3 | <3 | < 6.3 |
| *Salmonella* Spp. (log NMP/g ST) | 5 | 3 | 0 | <0.47 | <0.47 | <2.47 |

L. M. P.= Limite máximo permisible para patógenos y parásitos en lodos y biosólidos
NMP = Numero más probable

En adición, el proceso en condiciones mesofílicas fue operado de forma semi-continua en un periodo de 30 días para comparar los resultados obtenidos en la etapa de operación intermitente. La Tabla 4 presenta las condiciones de operación.

**Tabla 4.-** Condiciones de operación semi-continuo para la digestión anaerobia mesofílica.

| **pH** | **Temperatura (° C)** | **Carga Orgánica (kg STV/m$^3$ día)** |
|---|---|---|
| 7 ± 0.5 | 35 ± 2 | 1.76 |

En la Fig. 2 se observa el comportamiento de los Sólidos Totales Volátiles en sistema semi-continuo. En los primeros tres días el consumo del sustrato adicionado presenta inestabilidad, ocasionado por la adición de 112 mL de lodo crudo que representa 1.76 kg STV / m$^3$ día. El proceso continúa en adaptación pero es capaz de consumir un promedio de 37.98 ± 0.46% de la materia orgánica adicionada por día cumpliendo permanentemente con la producción de biosolidos. De acuerdo con Noyola *et al*., 2005 [12], los valores obtenidos de pH (7 ± 0.5) y relación de alcalinidad (0.46-0.48) son aceptables para la estabilidad del proceso de digestión anaerobia. En la Fig. 3 se observa el comportamiento del la producción de biogás en el sistema semi-continuo, donde la remoción permanente de sólidos totales volátiles removidos por día genera una producción promedio de 129 ± 24.37mL de biogás con una concentración del 43% de metano en volumen.

**Conclusiones**

Con base a los resultados obtenidos, se concluye que la digestión anaerobia es una alternativa de tratamiento para la estabilización de lodos combinados que puede sustituir tecnologías poco aplicables para países en desarrollo como México debido a su alto costo energético (incineración).

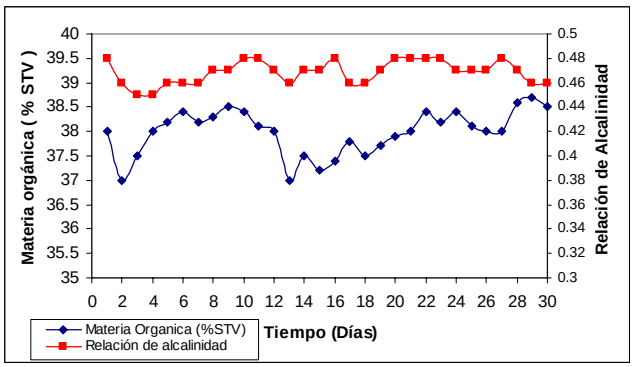



**Fig. 2.-** Comportamiento de la materia orgánica y la relación de alcalinidad a través del tiempo en sistema semi-continuo en el reactor anaerobio mesofílico.

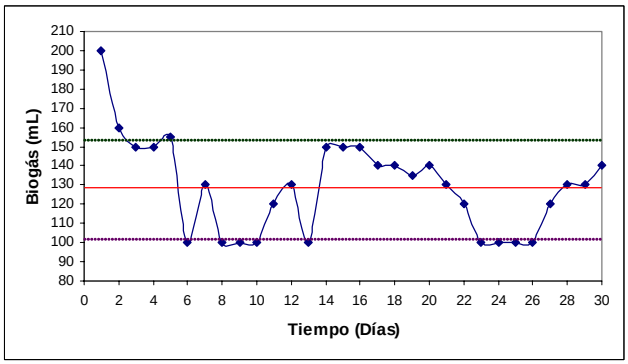



**Fig. 3.-** Producción de biogás durante la operación semi-continua del reactor anaerobio mesofílico.

El proceso de digestión mesofílica puede reducir significativamente los compuestos orgánicos presentes en los lodos hasta niveles que cumplen con la NOM-004-SEMARNAT-2002 en tiempos de retención hidráulica de 31 días con una carga baja (1.76 Kg STV/$m^3$ día). No obstante el proceso sólo remueve 2 unidades logarítmicas de microorganismos patógenos; lo que hace no viable para su aplicación en condiciones actuales, a pesar de la estabilidad aparente del proceso.
El proceso de digestión anaerobia termofílica presenta mayores eficiencias a aquellas obtenidas a 35°C. Los resultados obtenidos sugieren mayor velocidad en las reacciones que involucran la conversión de componentes orgánicos en productos como el metano. El uso de tiempos de retención hidráulica de 28 días a 55°C; la capacidad de degradar una elevada carga orgánica de hasta 3.9 Kg STV/$m^3$ día, en adicción a la total inactivación de microorganismos actualmente limitados, hacen recomendable al proceso para garantizar la producción de biosolidos sin restricción de reuso.

***SyRP-07***

# Removal of chromium (VI) in solution by the *Paecilomyces* sp fungal biomass

# Remoción de cromo (VI) en solución por la biomasa celular del hongo *Paecilomyces* sp

**Diana ALVARADO-HERNÁNDEZ, Marcela Cecilia BRIONES-MARTÍN-DEL-CAMPO, Juan F. CÁRDENAS-GONZÁLEZ, Conrado GUTIÉRREZ-GUTIÉRREZ, Ma. Guadalupe MOCTEZUMA, Ismael ACOSTA-RODRÍGUEZ**

CIEP. Facultad de Ciencias Químicas. UASLP. Av. Dr. Manuel Nava No. 6. Zona Universitaria. 78210 San Luis Potosí, SLP, México. Tel: 014448262440. Fax: 014448262372. Correo-e (e-mail): iacosta @uaslp.mx

*Key Words: Biosorption, chromium (VI), Paecilomyces.*

## INTRODUCTION

The presence of trivalent and hexavalent chromium in the environment can cause many well documented toxic effects. The maximum level of trivalent chromium permitted in wastewater is 5 mg/ml; however, trivalent chromium apparently plays an essential role in plant and animal metabolism when present at low levels. Hexavalent chromium pollution can be due to mining, leather tanning and cement industries, the use in dyes, electroplating, production of steel and other metal alloys, photographic material and corrosive paints. The chromium compounds most severely responsible for environmental pollution are the trivalent compounds, chromium oxide and chromium sulfate and the hexavalent compounds, chromium trioxide, chromic acid and dichromate (Zouboulis *et. al*. 1995). The principal techniques for recovering or removing chromium (VI) (which exist in solution as $CrO_4^{2-}$, Cotton and Wilkinson, 1980), from wastewater are: chemical reduction and precipitation, adsorption and ion exchange (Leyva Ramos et. al., 1994; Cervantes *et. al*., 2001). Currently, the most commonly employed process is reduction of hexavalent chromium to the trivalent form by the addition of a reducing agent, followed by the precipitation as $Cr(OH)_3$ by addition of a basic solution, usually lime, in a basic medium (Campos *et. al*., 1995). The objective of this work was to study the biosorption of chromium (VI) in solution by the fungal biomass of *Paecilomyces* sp.

## MATERIALS AND METHODS

### BIOSORBENTS

The biosorbent utilized was the fungus *Paecilomyces* sp, isolated from the air collected near of Facukty of Chemical Science UASLP, San Luis Potosi, S.L.P., Mexico: Natural sediment, obtained from a lagoon of industrial wastewater in San Luis Potosi, S.L.P., Mexico.

### MICROORGANISM AND CHROMIUM (VI) SOLUTIONS

The fungus was grown at 28$^{o}$C in an agitated and aerated liquid media containing thioglycolate broth, 8 g/L. After 4-5 days of incubation, the cells were centrifuged at 3000 rpm for 5 min, washed twice with trideionized water and then dried at 80$^{o}$C for 12 h in an oven.

SOLUTIONS OF CR (VI)

Chromium (VI) solutions were prepared by diluting 71.86 mg/L stock metal ion solution, which was obtained by dissolving exact quantities of potassium dichromate in distilled water. The concentration range of chromium (VI) solutions was 0.2-0.8 mg/L/ 200 mL. The pH of each solution was adjusted to the required value by adding 1 M $H_2SO_4$ solution before mixing with the microorganism.

BIOSORPTION STUDIES

A known quantity of dried microorganism was mixed with a known concentration of metal-bearing solution in an Erlenmeyer flask at the desired temperature and pH. The flasks were agitated on a shaker for 4-24 h. Samples of 6 ml were taken in intervals and centrifuged at 3000 rpm for 5 min. The supernatant liquid was separated and analyzed for chromium (VI) ions.

DETERMINATION OF CHROMIUM (VI) CONCENTRATION

The concentration of chromium ions in solution was determined spectrophotometrically at 540 nm using diphenylcarbazide as the complexing agent. The sample (5 mL) containing between 0.154 to 0.616 mg/L of chromium (VI) was mixed with 0.5 ml of 1.1 (v/v) $H_2SO_4$, 0.1mL of 85% (v/v) phosphoric acid and 1 mL of 5-diphenylcarbazide in absolute ethanol. After 10 min, the pink-violet colored solution was analyzed for chromium (VI) ions. (Greenberg et.al., 1992).

**RESULTS AND DISCUSSION**

Chromium was adsorbed at pH=1.0 y 2.0 $\pm$ 0.1 (100% at 3 and 7 incubation days, respectively) (Figure 1). Results are in part different to those reported by *Acosta et al* for *C. neoformans* and for *Helmintosporium* sp. In which the best adsorption was observed at pH=2.0 and 4.0$\pm$ 0.2, respectively. Observed contrasts in chromium remotion at different pH, could be due to nature chemical interactions between metal and fungal cells. Some other researchers have found optimal pH conditions to remove chromium (VI) by using waste oils (Sharma and Forster, 1993) , marine algae (Kratochvil y Volesky, 1998), *Chlorella vulgaris* and *Cladophora crispata* green algae biomass, *Rhizopus arrhizus* and *Saccharomyces cerevisiae* biomass too, taking a range from 1.5 to 25 (Norbakhsh et al, 1994). Viti et al, (2003), revealed that, if chromium (VI) is deleted by fugal biomass action, other considerable cation amounts could be reduced to chromium (III), improving this way, the efficiency process.

Fungi species observe a well developed growing process in the presence of 1000 ppm of chromium (50% according to control), while with 2000 ppm very little growth can be observed (Figure 1), which completely agrees with other papers reported in literature. Which describe Candida *maltosa* resistance in the presence of 50 μg/mL of chromium (VI) (Ramírez-Ramírez et al 2004).and when pH is augmented efficiency remotion is them diminished remotion efficiency. Therefore, while incubation temperature and cell biomass are increased, remotion becomes even more efficient, because at 50°C, 50% remotion is observed; in a time of 16 hours and using 1g of biomass at 60 minutes and 28°C, Chromium (VI) species are not observed in solution.

On the other hand, a major concentration in solution decreases its biosorption (Cr VI), literature (Kratochvil and Volesky, 1998, Martínez et al.1994) affirm that biosorption is generally observed at low temperatures, in this work, this occurred at 50°C, results that do not match with those of

Nourbakhsh et al (1994), who observed that at a temperature of 25°C chromium adsorption occurs with *C. crispate and S. cerevisiae,* and at 35°C for *R. arrhizious*, and are not coincident either with those of Tewari et. al. (2005), for *Mucor hiemalis*. A major chromium (VI) concentration in solution decreases its biosorption, which matchs with most literature data (Acosta et al. 2004; Kratochvil and Volesky, 1998; Tewari et al, 2005).

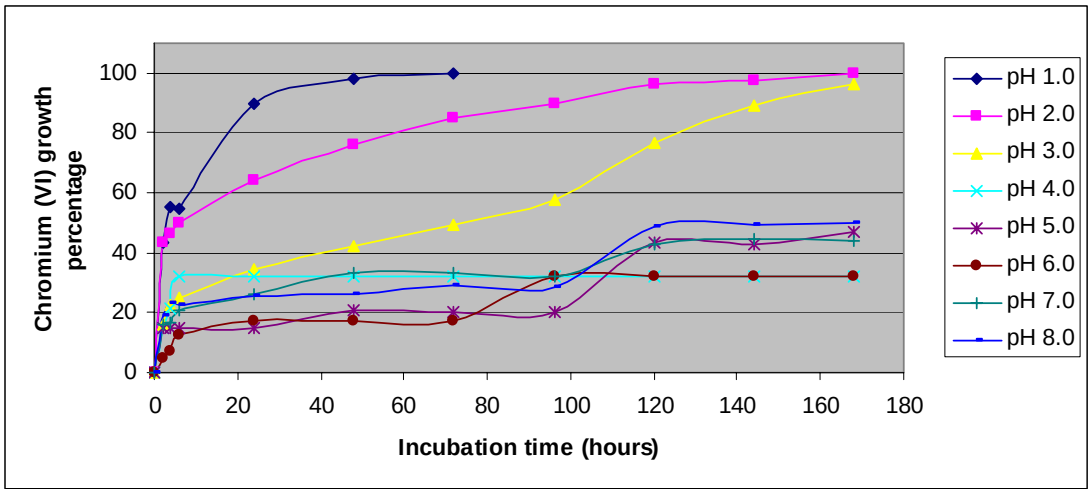



Figure 1. Effect of the pH on the biosorption of Chromium (VI) in solution by the fungal biomass of *Paecilomyces* sp.

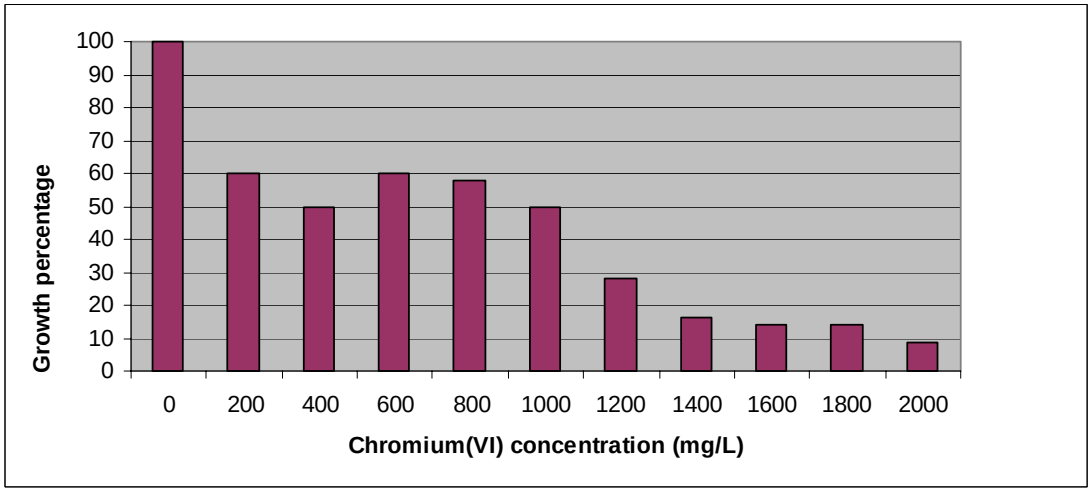



Figure 2. Growth of *Paecilomyces sp* with different Chromium (VI) concentrations

## CONCLUSIONS

The fungal biomass of the fungi *Paecilomyces* sp, remove efficiently the chromium (VI) in solution, and this can de utilized to remove this metal of wastewater, and is a good alternative for the traditional methods of purification utilized.

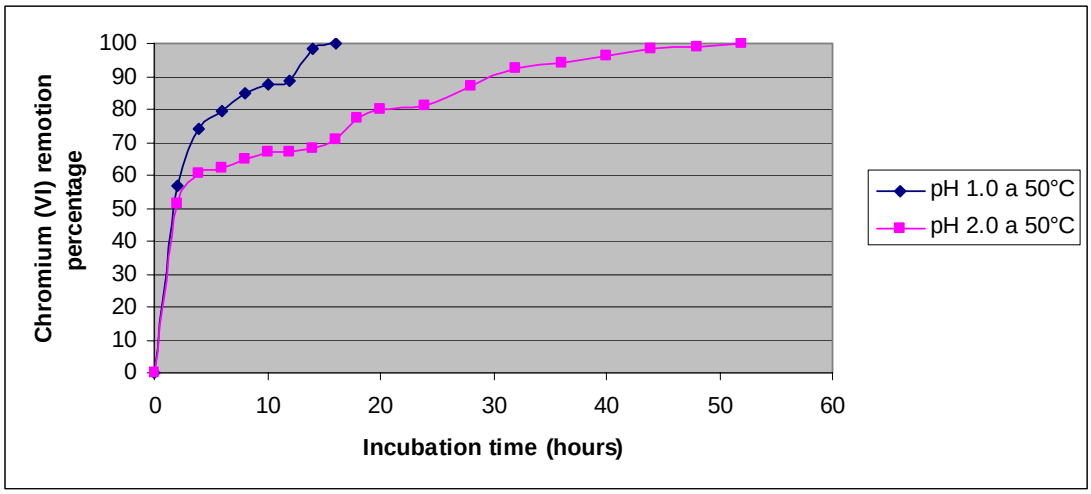



Figure 3. Biosorption of chromium (VI) by the fungal biomass of *Paecilomyces sp*, to 50°C

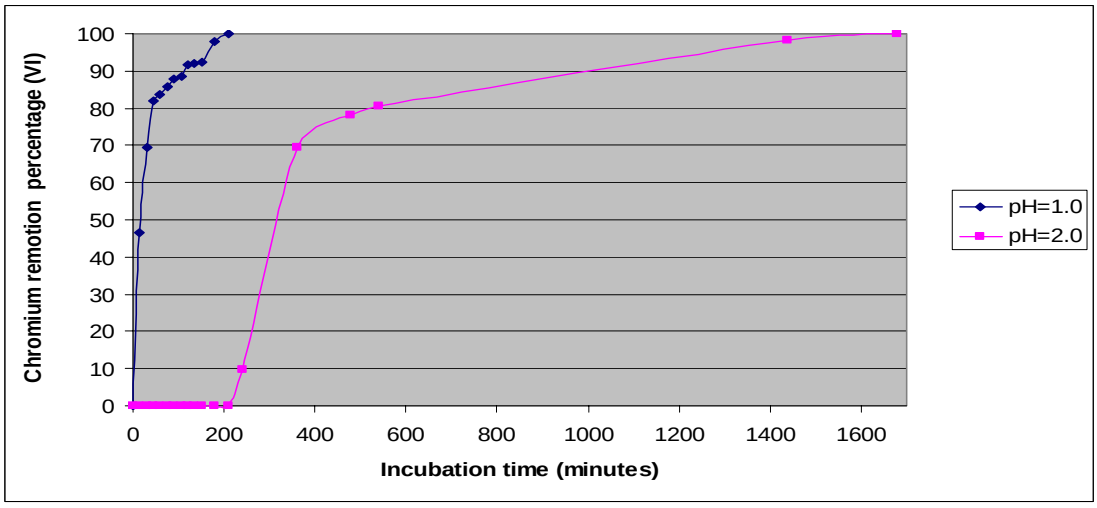



Figure 4. Biosorption of Chromium (VI) in solution with a 1 g of fungal biomass

**ACKNOWLEDGEMENTS**
Fondo de apoyo a la Investigación. UASLP. Convenio No. C06-FAI-03-7.

## REMOCIÓN DE CROMO (VI) EN SOLUCIÓN POR LA BIOMASA CELULAR DEL HONGO *Paecilomyces* sp

*Palabras clave: Bioadsorción, cromo(VI), Paecilomyces.*

### INTRODUCCIÓN

Suelos y aguas de ciertas zonas de la República Mexicana, se caracterizan por los altos niveles de cromo originados en las actividades mineras y algunas industrias tales como producción de acero, cemento y curtido de pieles. El uso de lodos de aguas negras o de fertilizantes con diferentes concentraciones del catión, en algunas prácticas agronómicas, son otros de los factores

contribuyentes a la conta- minación ambiental por el metal. El cromo se encuentra presente en agua y suelo principalmente en dos formas de oxida- ción: Cr (III) o Cr (VI), pero también puede encontrarse como óxido de cromo, sulfato de cromo, trióxido de cromo, ácido crómico y di-cromato (Zouboulis et al., 1995). En presencia de la materia orgánica, el Cr (VI) presente en aguas y suelos es reducido a Cr (III); sin embargo, las altas concentraciones del ión en estado hexavalente pueden sobrepasar esta capacidad de reducción, lo que impediría su adecuada eliminación (Cervantes et al., 2001). Pese a que el cromo es un elemento esencial para hombres y animales, niveles elevados de este metal (15 μg en agua de ríos y 0.10 mg /L en agua potable) resultan tóxicos en estos seres vivos. Particularmente, el Cr (VI) tiene efectos carcinogénicos en animales (Losi, et. al., 1994) y mutagénicos en humanos y bacterias (Viti, et. al., 2003). Sobre la base de que en las aguas residuales, Cr (VI), se encuentra en solución como $CrO_4^{2-}$ (Cotton y Wilkinson, 1980), puede removérsele por reducción, por precipitación química, por adsorción y por intercambio iónico (Cervantes et al., 2001). Actualmente, el proceso más utilizado es la adición de un agente reductor que convierta el Cr (VI) a CR (III) posterior- mente se le precipita con soluciones básicas a $Cr(OH)_3$ (Campos et al., 1995). Recientemente, se ha estudiado el uso de me- todologías alternativas, como la reducción de Cr (VI) a Cr (III) por *Pseudomonas* sp (McLean y Beveridge, 1991), *Desulfobrivio desulfuricans* (Mabbett, et. al. 2004), *Candida maltosa* (Ramírez-Ramírez, et. al. 2004), la recuperación de Cr (VI) por lirio acuático (Álvarez, et. al., 2004) y la bioadsorción del mismo por biomasas fúngicas (Acosta et.al., 2004). Por lo que el objetivo de este trabajo fue estudiar la bioadsorción de Cromo (VI) por la biomasa celular del hongo contaminante ambiental *Paecilomyces* sp.

## MATERIAL Y MÉTODOS

Se utilizó la biomasa celular del hongo contaminante ambiental *Paecilomyces* sp, aislado del medio ambiente de una zona aledaña a la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP, San Luís Potosí, S.L.P, México (temperatura media anual de 18.6°C y 1860 metros sobre el nivel del mar).El crecimiento se llevó a cabo inoculando 1 x $10^6$ células/mL en caldo tioglicolato (8 g/L), a 28°C con agitación constante (100 rpm). 4 días después de la incubación, se obtuvo la biomasa por filtración en papel Whatman No. 2. Posteriormente se centrífugo (3000 rpm, 5 min), se lavó 3 veces con agua tridesionizada, se secó (80°C, 12 h) en estufa bacteriológica, se molió en mortero y se guardó en frascos de vidrio ámbar a temperatura ambiente hasta su uso.

### SOLUCIONES DE Cr (VI)

Se trabajó con 200 mL de una solución de 0.2 mg/L de concentración de Cr (VI) obtenida por dilución de una solución patrón de 71.86 mg/L preparada en agua tridesionizada a partir de $K_2CrO_4$. Se ajusto el pH de la dilución a analizar con $H_2SO_4$ 1 M, antes de adicionarla a las biomasas celulares.

### ESTUDIOS DE BIOADSORCIÓN

80 mg de biomasa celular se mezclaron con 200 mL de una solución de 0.2 mg/L de concentración del metal (pH= 2.0 +/-0.2 y 28°C) y se incubaron con agitación constante (100 rpm) durante 24 h. A diferentes tiempos se tomaron alícuotas de 5 mL cada una, se centrifugaron a 3000 rpm (5 min), y al sobrenadante respectivo se le determinó la concentración de Cr (VI).

### DETERMINACIÓN DE Cr (VI)

Utilizando el método colorimétrico de la difenilcarbazida (desarrollo de coloración rosa violeta) se midió la concentración de Cr (VI) en solución. A las muestras (5 mL), que contenían 0.2 mg/L

de Cr (VI) se les añadió 0.5 mL de una solución de $H_2SO_4$ 1:1 (v/v), 0.1 mL de ácido fosfórico al 85% (v/v) y 1.0 mL de 5-difenilcarbazida en etanol absoluto, se incubaron durante 10 minutos a temperatura ambiente, y se les leyó la absorbancia a una longitud de onda de 540 nm (Greenberg et al., 1992).

## RESULTADOS

El metal se adsorbe mejor a pH=1.0 y 2.0 +/- 0.1, (100% a los 3 y 7 días de incubación, respectivamente) (Figura 1). Los resultados son algo diferentes a los reportados por Acosta y cols., (2004) para *C. neoformans* y para *Helmintosporium* sp, en los cuales la mayor bioadsorción se evidenció a pH 2.0 $\pm$ y a 4.0 $\pm$ 0.2, respectivamente.Los contrastes observados en la remoción del metal a diferentes pHs, pueden deberse a la naturaleza de las interacciones químicas del metal con las células fúngicas. Algunos investigadores han encontrado el pH óptimo para la remoción de Cr (VI) por la turba (Sharma y Forster, 1993), por algas marinas (Kratochvil y Volesky, 1998), las biomasas de las algas verdes *Chlorella vulgaris* y *Cladophora crispata,* de los hongos *Rhizopus arrhizus* y *Saccharomyces cerevisiae* en un rango de 1.5-2.5 (Nourbakhsh et al., 1994). Viti, et. al., 2003, revelaron que si bien el Cr (VI) se consigue eliminar por la acción de las biomasas, otras cantidades considerables del catión pueden ser reducidas a Cr (III), mejorándose así la eficiencia del proceso.

El hongo crece bien en presencia de 1000 ppm de cromo (VI) (50% con respecto al control), mientras que a 2000 ppm hay muy poco crecimiento (8.7%) figura 1), lo cual concuerda con algunos reportes de la literatura, los cuales describen la resistencia de *Candida maltosa* en presencia de 50 μg/mL de Cromo (VI) (Ramírez-Ramírez, et. al. 2004), y cuando se aumenta el pH disminuye la eficiencia de remoción. Además, a medida que se aumenta la temperatura de incubación y la biomasa celular, la remoción es más eficiente, pues a 50°C se observa un 100% de remoción a las 16 h, y con 1 g de biomasa a los 60 minutos a 28°C, ya no hay cromo (VI) en solución (Figuras 3 y 4). La literatura (Kratochvil y Volesky, 1998; Martínez et. al. 1994) sostiene que la bioadsorción generalmente ocurre a bajas temperaturas, en este trabajo sucedió a 50°C; resultados que no son coincidentes con los de Nourbakhsh et al., (1994), quienes observaron que a 25°C ocurre la adsorción del mismo metal para *C. crispata* y *S. cerevisiae,* y de 35°C para *R. arrhizus*, ni con lo reportado por Tewari y cols., (2005) para *Mucor hiemalis*. Por otro lado, a mayor concentración de cromo (VI) en solución disminuye la bioadsorción del mismo, lo cual coincide con la mayoría de los datos de la literatura (Acosta y cols., (2004);Kratochvil y Volesky, 1998;Tewari y cols., (2005).

## CONCLUSIONES

La biomasa del hongo *Paecilomyces* sp, se puede utilizar para tratar de eliminar el cromo (VI) en solución de nichos contaminados, pues crece a altas concentraciones del metal, y lo remueve al 100% a pH= 1.0 +/- 0.1, a 50°C, con 1 g de biomasa en menos de 24 horas, lo cual es una buena alternativa para los métodos tradicionales utilizados.

## AGRADECIMIENTOS

Fondo de apoyo ala Investigación. Convenio No. C06-FAI-03-7.

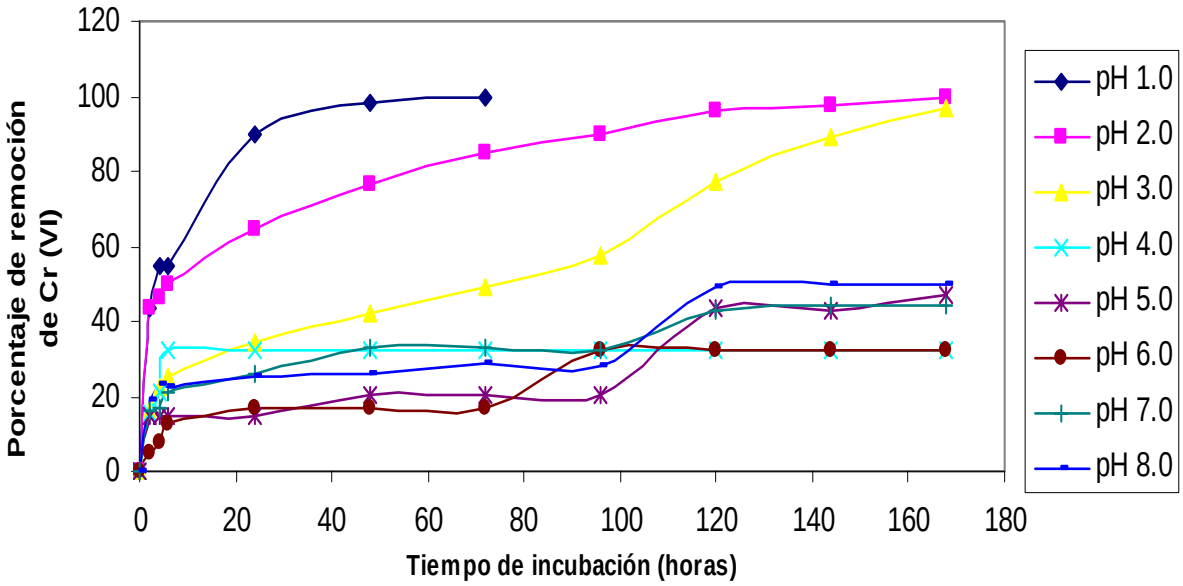



**Fig. 1 Efecto del pH sobre la bioadsorción de cromo (VI) en solución por *Paecelomyces sp.***

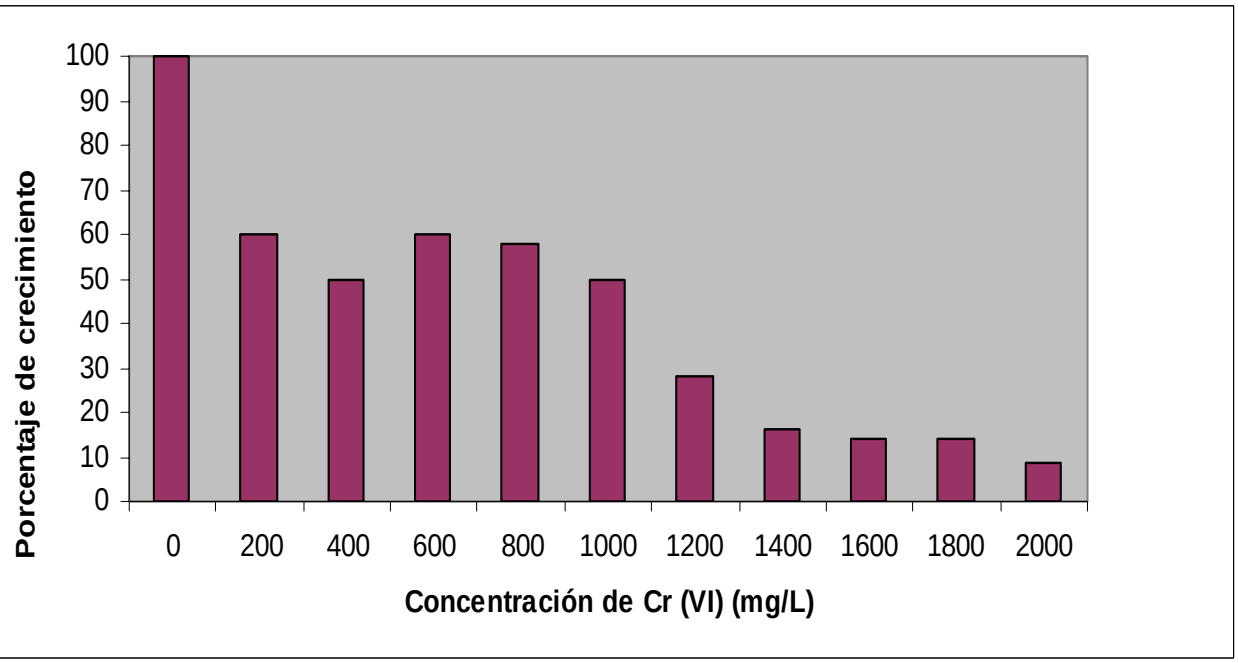
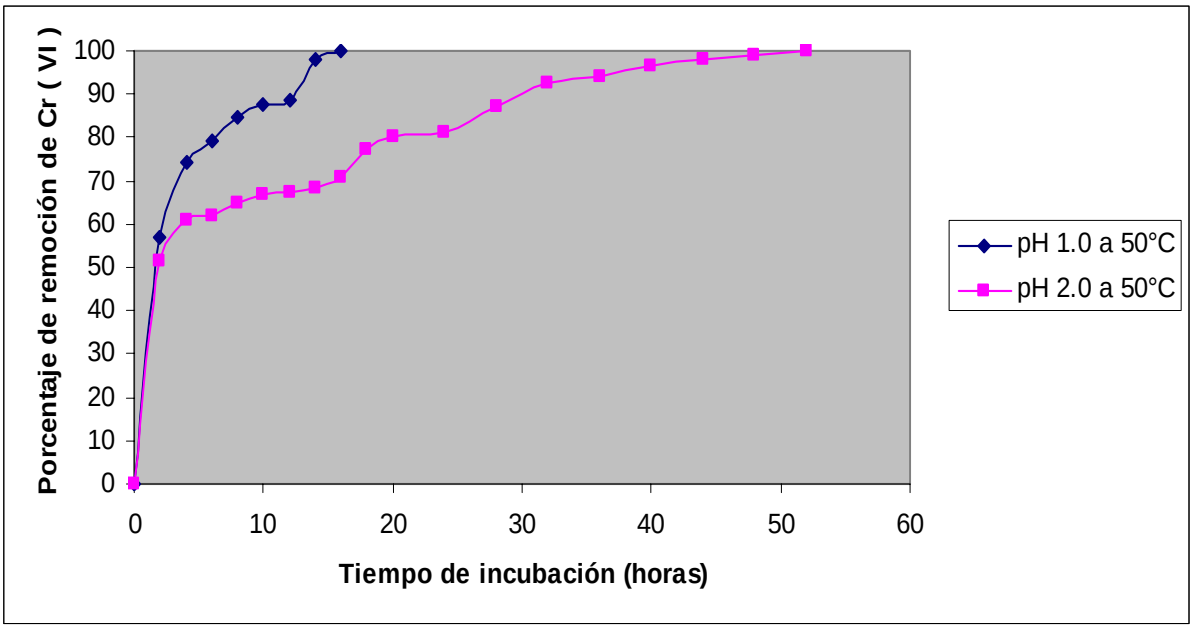



Figura 2. Crecimiento de *Paecilomyces sp* a diferentes concentraciones de Cromo (VI)



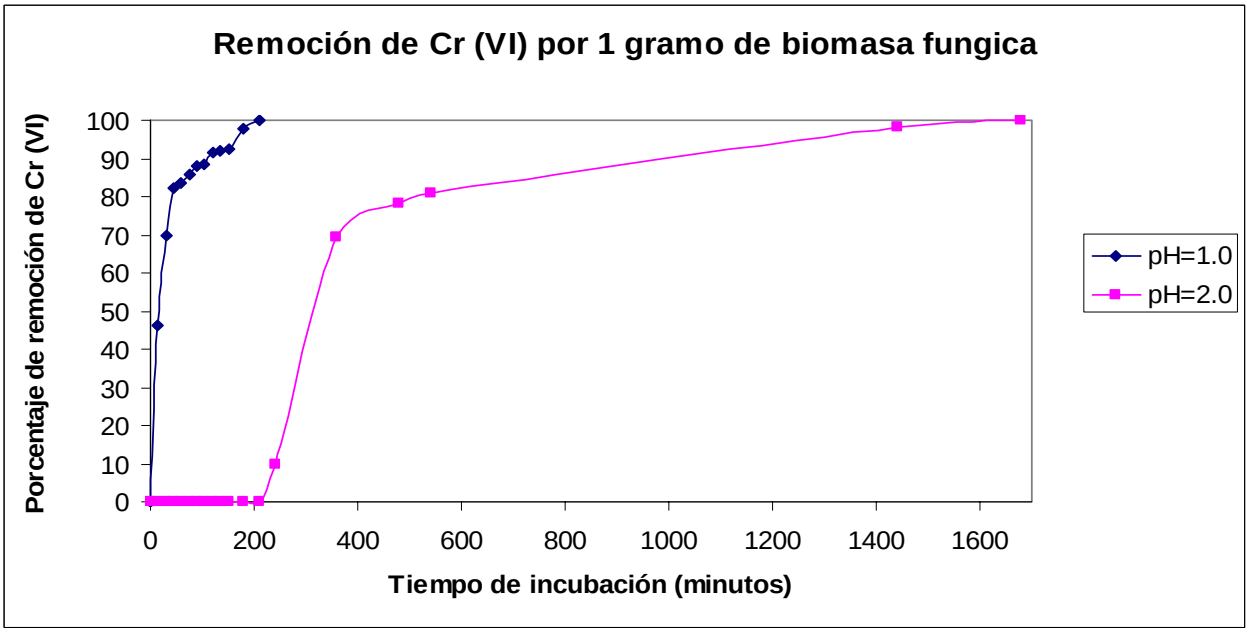




Figura 4. Bioadsorción de Cromo (VI) en solución, utilizando 1 g de biomasa fúngica

## REFERENCES / BIBLIOGRAFIA

Acosta, I.,X. Rodríguez, C. Gutiérrez y M.G. Moctezuma-Zarate, Biosorption of Chromium (VI) from aqueous solutions onto fungal biomass, Bioinorganic Chemistry Applications: 2 (1,2) 1-7 (2004).

Aksu, Z.A., Y. Sag, y T. Kutsal, A comparative study of the adsorption of Chromium (VI) ions to *C. vulgaris* and *Z. ramigera,* Environmental Technology 1, 33-40 (1990).

Álvarez, S.G., M. Maldonado, M. Gerth, y P. Kuschk, Caracterización de agua residual de curtiduría y estudio del lirio acuático en la recu- peración de Cromo, Inf. Tecnol: 15 (3), 75-80 (2004).

Armienta-Hernández, M. y R. Rodríguez Casti- llo, Environmental exposure to Chromium com- pounds in the valley of León, México, Environ, Health Persp: 103, 47- 51(1995).

Campos, J., M. Martínez-Pacheco y C. Cer- vantes, Hexavalent chromium reduction by a chromate-resistant *Bacillus* sp strain, Antonie van Leeuwenhoek: 68, 203-208 (1995).

Cervantes, C., J. Campos-García, S. Devars, F. Gutiérrez-Corona, H. Loza-Tavera, J.C. Torres-Guzmán y R. Moreno-Sánchez, Interactions of chromium with microorganisms and plants, FEMS Microbiology Review 25, 333-347 (2001).

Cotton, F.A. y G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 4ª Ed. Chichester, Uk; John Wiley&Sons, (1980).

Greenberg, A.E., L.S. Clesceri y A.D. Eaton, Standard methods for the examination of water and wastewater, 18ª edición. American Public Health Association, Washington, D.C. 3.58-3.60 (1992).

Kratochvil, D. y B. Volesky, Advances in the biosorption of heavy metals, TIBTECH: 16, 291- 300 (1998).

Losi, M.E., C. Amrhein, y W.T. Frankenberger, Environmental biochemistry of Chromium, Rev Environ Contam Toxicol: 136, 91-131 (1994).

Mabbett, A., Y. Ping, J. Peter, G. Farr, y L. Ma-caskie, Reduction of Cr (VI) by "palladized" biomass of *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 29577, Biotechnology and Bioengineering, 87 (1), 104-109 (2004).

Martínez, V.M., M.G. Moctezuma e I. Acosta, Captación de metales pesados por la biomasa celular del hongo *Mucor rouxii*, Biotecnología: 4(1), 17-20 (1994).

McLean, J. y T.J. Beveridge, Chromate reduction by a pseudomonad isolated from a site contaminated with chromated copper arsenate, Appl Environ Microbiol: 67, 1076-1084 (2001).

Nourbakshs, M., Y. Sag, D. Ozer, Z. Aksu, T.A. Kutsal y A. Caglar, A comparative study of va- rious biosorbents for removal of Chromium(VI) ions from industrial waste waters, Process Biochemistry: 29, 1-5 (1994).

Ramírez-Ramírez, R., C. Calvo-Méndez, M. A. Avila-Rodríguez, P. Lappe, M. Ulloa, R. Vázquez-Juárez y J.F. Gutiérrez-Corona, Cr(VI) reduction in a Chromate-resistant strain of *Candida maltosa* isolated from the leather industry, Antonie van Leeuwenhoek: 85, 63-68 (2004).

Sharma, D.C. y C.F. Forster, Removal of hexa- valent chromium using moss peat, Wat. Res: 27, 1201-1208 (1993).

Tewari, N., Vasudevan, and Guha, B.K. Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis.* Biochemical Engineering Journal: 23, 185-192. (2005.

Viti, C., A. Pace, y L. Giovenneti, Characterization of Cr(VI)-resistant bacteria isolated from Chromium-contaminated soil by tannery activity, Current Microbiology: 46, 1-5 (2003).

Zouboulis, A.I., K.A. Kydros y K.A. Matis. Re- moval of hexavalent Chromium anions from solutions by pyrite fines, Wat Res: 29 (7), 1755-1760 (1995).

***SyRP-08***

# Environmental impact of mining and metallurgy activities

# Impacto Ambiental de las actividades de la industria minero-metalúrgica

**Ivette ALVARADO-RAMÌREZ[1], Enrique BRAVO-MEDINA[2]**
1) Facultad de Química, UNAM. Apartado Postal 70-305. Coyoacán, 04510 México D. F.
2) Centro Nacional de Prevención de Desastres. Avenida Delfín Madrigal No 665. Colonia Pedregal de Santo Domingo. Coyoacán, 04360 México D.F.

**Resumen**
La industria minera, una de las más antiguas y de mayor utilidad para el hombre, tiene un alto impacto ambiental, en virtud de que afecta el ambiente desde el subsuelo hasta la atmósfera, incluyendo suelos y cuerpos de aguas superficiales y subterráneas. Genera una gran cantidad de desechos sólidos, líquidos y gaseosos, principalmente en forma de gases, humos, partículas, aguas residuales y jales (colas y escorias), además de aceites, llantas, plásticos, etc. Los problemas ambientales y los riesgos de la industria minera no son nuevos, como muestran las evidencias de las minas prehispánicas de cinabrio (sulfuro de mercurio) de la Sierra Gorda, los jales de la época colonial de Pachuca, Taxco, Guanajuato, Zacatecas, etc. A algunos patios se les dio uso urbano, pero no es hasta nuestros días, que el aumento de la población y la explotación generalizada de los recursos naturales, pone en evidencia el daño ambiental que hace necesario su control.

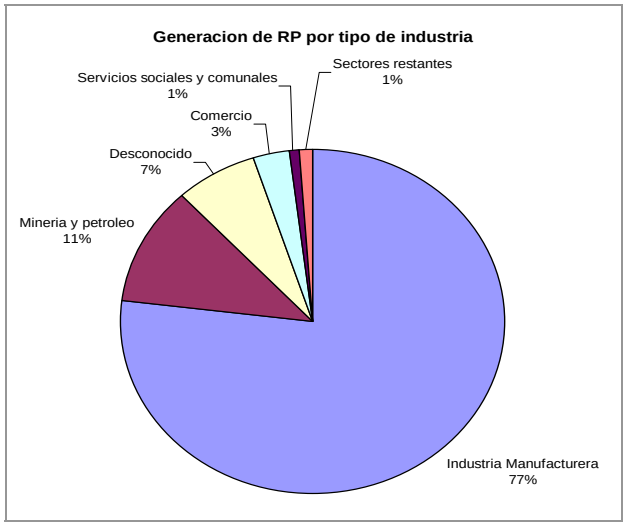
*Palabras clave*: Minería, impacto ambiental

## Introducción

La industria minera, una de las más antiguas y de mayor utilidad para el hombre, ha constituido un factor de gran importancia en el desarrollo de la historia económica de México. Aunque en el México prehispánico ya se realizaban actividades de minería, éstas se hacían a pequeña escala. Fue durante la época de la colonia española que comenzaron las labores de prospección en busca principalmente de oro y plata, la minería contribuyó a la urbanización del país y surgieron ciudades como Guanajuato y Zacatecas. Al finalizar la colonia, la Nueva España había contribuido de manera notable con su oro y su plata a la acumulación de capitales en Europa. En el ámbito interno, la minería había alterado el paisaje por la apertura de caminos por tierras inexploradas, la Sierra de Zacatecas quedó totalmente deforestada a los pocos años de que se iniciaron los trabajos en sus minas. La población estaba polarizado en un pequeño grupo de propietarios acaudalados y una gran masa de trabajadores explotados (Coll-Hurtado et al., 2002).
Hoy en día la minería ya no es más la actividad económica primordial que fue en otras épocas. Su participación en la generación del producto interno bruto representó en 1950 el 10% del total; en el año 2000 apenas llego al 1.1%. Del mismo modo ha disminuido el peso de los minerales en las exportaciones totales. El Estado ya no tiene participación y la mayor parte de la producción del país es controlada por grandes empresas nacionales y extranjeras. La minería, como cualquier otra actividad que desarrolla el hombre, lleva implícita una alteración de los ecosistemas originales y es, en mayor o menor medida, agresiva a la naturaleza. Todas las etapas que incluyen un proceso minero, con excepción de la prospección, que implica estudios preliminares, generan

problemas ambientales de alto impacto, se generan aguas residuales, residuos peligrosos, emisiones a la atmósfera, el suelo queda en una situación de degradación que lo imposibilita para ser aprovechado en otras actividades o usos. En México, los residuos sólidos provenientes de minas y fundiciones son los más abundantes ya que se generan alrededor de 337,500 ton / día (Garfias-y-Ayala y Barojas-Weber, 1995); sin embargo, dichos residuos no reciben tratamiento alguno por lo que pueden ser considerados como residuos peligrosos (Figura 1).

Figura 1. Generación de residuos peligrosos por tipo de industria




*Fuente: Informe 2005 SEMARNAT*

A pesar de que no existe suficiente información para apreciar el costo del impacto ambiental que ha causado la minería en México, sí se reconoce que es significativo y mayor que el de otras ramas industriales.

**Etapas de los procesos mineros y su impacto ambiental**

El origen da las afectaciones puede estar en cualquiera de las etapas de desarrollo del proyecto minero, aunque no todas tiene la misma intensidad, diversidad y significado.

**Exploración:** En la prospección e investigación del tipo de yacimiento y de sus características los impactos son: afectación de la calidad del agua para consumo humano, animal o agrícola, por uso de lodos de perforación, combustibles y lubricantes; perturbación de la vida animal debido al ruido y vibración de automóviles y maquinaria.

**Construcción del proyecto minero:** En esta etapa debido a la construcción de caminos e instalaciones de la superficie, se elimina la capa vegetal del suelo; los acuíferos son contaminados por la construcción de pozos; el movimiento de maquinaria y equipo pesado genera ruido, polvo y vibración; los ríos sedimentan debido a la cantidad de polvo generado.

**Explotación:** En esta fase se extrae el mineral. Los impactos ocasionados son: daños en el drenaje; generación de vibración, polvo y ruido por voladuras, transporte de productos peligrosos, contaminación de aire, suelo y fuentes de agua; alteración de la topografía y el paisaje; depósitos de material estéril en forma de terreros y/o jales, drenaje ácido de mina y pérdida de suelos.

**Beneficio:** Las etapas más contaminantes del laboreo minero son quizá las del beneficio y de la metalurgia de los minerales. Las diferentes etapas del beneficio provocan distintos tipos de contaminación.

**Molienda y trituración**: Para este proceso se requiere de grandes cantidades de energía y agua y se produce miles y miles de toneladas de material que es acumulado.

**Lixiviación**: En esta etapa se utiliza una gran cantidad de sustancias químicas, ácidos que disuelven los minerales y arrastran una serie de elementos tóxicos, por lo que se generan residuos líquidos, tóxicos que contienen metales pesados, así como también jales y pérdida de cubierta vegetal.

**Concentración**:Se hace uso intensivo del agua, se genera ruido y vibración, emisión de material particulado al aire y de compuestos tóxicos. Deposición inadecuada de jales. Contaminación del aire, del suelo y del agua, vulnerabilidad de relaves a la erosión.

**Pirometalurgia, hidrometalurgia y electrometalurgia**:Se utiliza grandes cantidades de energía, de agua y de reactivos químicos. Hay contaminación del aire a través de la emisión de polvos y gases tóxicos en particular de dióxido de azufre, además de la contaminación del agua y el suelo generada por residuos líquidos y sólidos con contenidos de solventes y metales pesados en diversas proporciones.

**Fundición y refinación**:Se generan químicos orgánicos e inorgánicos, hay un alto consumo de energía ya que algunos hornos nunca paran de trabajar (alto horno). Las áreas cercanas y despobladas son utilizadas para el depósito de escorias. Se emiten gases a la atmósfera y metales pesados. El aire, el agua y el suelo son contaminados; en áreas muy concentradas de actividad industrial generan lluvias ácidas transportadas a otras zonas. Acumulación potencial de metales pesados en suelo.

**Cierre o abandono:** Las minas abandonadas son una fuente de contaminación ambiental, que incluye descarga de metales pesados y ácido que degradan aguas de superficie y subterráneas, o posibles emanaciones de gases tóxicos y explosivos. Las minas abandonadas también pueden representar un peligro para la seguridad física de seres humanos y animales, por ejemplo pozos abiertos, excavaciones subterráneas, hundimiento, inestabilidad de los depósitos de relaves y rocas residuales.

**Drenaje ácido de minas**

En la explotación industrial de los yacimientos minerales que contienen sulfuros metálicos no aprovechables como arsenopirita y pirita principalmente, se generan jales potencialmente reactivos, que en medios húmedos, con el contacto del oxigeno del aire y por la acción de microorganismos (género *Thiobacillus*), que encuentran en estos medios un ambiente adecuado para su desenvolvimiento, estos jales se transforman en fuentes generadoras de drenaje ácido (sulfuros oxidados a ácido sulfúrico), responsable por uno de los principales impactos ambientales de la industria minera. El drenaje ácido de mina es considerado como un agente contaminante muy nocivo dentro del medio ambiente físico, biológico y en menor grado a la salud humana. Los efectos se ven en la disminución de la capacidad de recuperación de la vegetación, pastos naturales, cultivos agrícolas y árboles; en la disminución de la actividad ganadera en el área de influencia de los humus; en la alteración de la calidad de agua de los ríos y lagunas por el bajo pH, el contenido de metales pesados que causan riesgos de toxicidad; en la desaparición de la flora y fauna del lecho de los ríos y lagunas y, en la inundación de pastizales en zonas aluviales de los ríos y lagunas. Afecta también a los seres humanos, la acidez hace que en la piel los poros se abran o se pierda la capa de grasa que normalmente tiene la piel humana.

Esto provoca que las bacterias ingresen por el organismo generando infecciones de todo tipo como las digestivas, respiratorias, renales, etc.

**Conclusiones**

En México, los primeros esfuerzos para legislar las cuestiones ambientales en materia minera surgen en el decenio de los setenta, los cuales desembocan en la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente, en vigor desde 1988, y modificada en 1996. A partir de ella surgen una serie de reglamentos y normas oficiales de diversa índole que tiene que cumplir las empresas mineras para impedir el impacto ambiental de descargas de aguas residuales, de contaminación atmosférica y de depósito de residuos peligrosos. La reglamentación considera que los jales son residuos peligrosos que deben disponerse en presas construidas de acuerdo aciertas normas y con determinadas características, como la referente a la distancia mínima a la que deben de ubicarse respecto a los asentamientos humanos y las corriente y cuerpos de agua.

Cualquier empresa minera, antes de iniciar la explotación, debe cumplir con cerca de 30 trámites administrativos relacionados con los impactos ambientales y, aunque las empresas mineras aceptan que se debe cuidar el ambiente, declaran que las concesiones mineras son anteriores al dictado de las normas y los decretos acerca de las reservas de la biosfera, por lo que no están de acuerdo con dichos decretos que obligarían al cierre de las minas y, por tanto, darían lugar a la pérdida de la producción y de fuentes de empleo (Reforma, 4 de septiembre,2000). En términos generales, la minería en México aun invierte poco en el medio ambiente; las inversiones en este rubro son del orden del 0.5% al 1.5% del valor de las ventas anuales de productos mineros.

Falta aún mucho por hacer, pero lo más importante es adquirir conciencia de la peligrosidad de los sitios mineros, de la envergadura de los problemas de contaminación atmosféricos e hidrológicos y empezar a asumir esa responsabilidad, sobre todo por que las características físicas del país en cuanto a relieve, clima e hidrología favorecen la diseminación de los contaminantes y el alcance de esa contaminación puede comprometer la calidad de vida y los recursos disponibles para el sustento de las generaciones futuras.

**Bibliografía**

Coll-Hurtado, A., Sánchez S. T., Morales, J. 2002. "La minería en México. Geografía, historia, economía y medio ambiente"; Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geografía. México, 221 pp.

Garfias-y-Ayala, F. J., Barojas-Weber, L. 1995. "Residuos peligrosos en México"; Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. Instituto Nacional de Ecología. México 203 pp.

Institution of mining and metallurgy. 1992. "Minerals, metals and the environment". Elsevier Applied Science; Inglaterra, 368 pp.

United Nations Environmental Programme. 1999 "Pollution prevention and abatement Handbook". The World Bank Group. EEUUA, 215 pp.

Ortiz-M. F. 1987. "Manejo de los residuos peligrosos en México". Fundación Universo Veintiuno. México, 157 pp.

Waller, R. 1992. "Environmental effects of surface mineral workings". Department of the Environment. Inglaterra, 189 pp.

***SyRP-09***

# Study of hazardous waste management in a third level hospital

# Estudio del manejo de residuos peligrosos en un hospital de tercer nivel[7]

**Óscar S. ARAIZA-BOLAÑOS**
Facultad de Ingeniería de la UNAM, 04510 México D.F. Correo-e (e-mail): oscar.araiza@semarnat.gob.mx

## RESUMEN

En este trabajo se estudió el manejo de los residuos peligrosos biológico-infecciosos (RPBI) sólidos en un hospital de tercer nivel, con base en las especificaciones establecidas para su manejo en la Norma Oficial Mexicana NOM-087-ECOL-1995. La investigación se realizó en dos fases en las que, al finalizarlas, se pudo constatar que la generación de los RPBI disminuyó y mejoró su manejo. En la primera fase del estudio, de abril a octubre de 1998, la generación de residuos fue de 1.74 kg/cama/día, y el 70% del personal que maneja dichos residuos, recibió capacitación sobre su manejo y, para la segunda fase, en julio de 1999, se tuvo una generación de 1.31 kg/cama/día y 88 % del personal recibió capacitación. Con los resultados obtenidos de los análisis de generación de RPBI en los meses de abril a junio de 1998 y 1999, se establecieron, en función del mayor volumen de generación de residuos, las áreas críticas y el turno crítico; éstos son: la Unidad de Cuidados Intensivos (UCI), la Unidad de Terapia Intermedia (UTI) y el área de Quirófanos y, el turno vespertino, respectivamente. En términos generales, se puede decir que el manejo interno (separación, recolección interna y almacenamiento temporal) no fue el correcto y aún hay muchas áreas de oportunidad para mejorarlo, pero las acciones con las que se tendría un mayor impacto son: la adecuación del área de almacenamiento y la capacitación del personal involucrado en el manejo de los RPBI; esto último, con el propósito de que desde la generación de dichos residuos exista una buena segregación de los mismos y, con ello, la disminución de su volumen y el riesgo de afectación a la salud.

## INTRODUCCIÓN

En México, dada la necesidad de la atención y mejoramiento de la funcionalidad sobre la recolección, manejo y disposición de los residuos sólidos en unidades médicas, en el año de 1985 surge un programa de recolección mediante el sistema de contenedores. Este programa inició con la dotación de 38 contenedores en 16 instituciones. En 1986 se amplió a 40 unidades médicas y 95 contenedores y para 1987 eran ya 70 unidades con 156 contenedores (DDF, 1996).

[7] Este trabajo forma parte de las investigaciones que se realizan dentro del Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, UNAM, y contó con la valiosa asesoría de la Dra. Ma. del Carmen Durán-Domínguez, Coordinadora Global del PIQAyQA, UNAM, 04510 México D.F., e-mail: mcduran@servidor.unam.mx

A principios de los noventa, el Departamento del Distrito Federal realizó estudios sobre la generación de residuos sólidos en unidades médicas para identificar sus características físico-químicas, parámetros de generación, así como el manejo en este tipo de fuentes.

En la mayoría de los hospitales no se practicaba la separación de los residuos infecciosos y municipales; se mezclaban los residuos provocando que la totalidad de ellos se contaminaran y fueran potencialmente peligrosos. El manejo de los residuos provenientes de los centros de salud trae consigo una serie de requerimientos, ya que el riesgo de la aparición de nuevas enfermedades contagiosas, la industrialización, el "reúso" o reutilización, así como el impacto ambiental han provocado la necesidad de una reglamentación más adecuada y congruente con la realidad que se vive.

En México, las autoridades han elaborado un reglamento y un conjunto de normas oficiales mexicanas en materia de residuos peligrosos a partir de la entrada en vigor de la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA), dentro de la cual se generó la Norma Oficial Mexicana NOM-087-ECOL-1995 y, posteriormente se modificó y se publicó la NOM-087-SEMARNAT-SSA1-2002. En ellas se establecen, entre otras especificaciones, los requisitos para el manejo adecuado de los residuos generados en las unidades médicas. Sin embargo, es sorprendente que, como la presente investigación lo constata, la norma no es aplicada correctamente en el hospital que se estudió.

Cabe señalar, sin embargo, que la presente investigación se realizó durante la práctica de mi servicio social, entre 1998 y 1999. En ese periodo, la normatividad vigente para el manejo de los Residuos Peligrosos Biológico-Infecciosos era la ya mencionada LGEEPA, su Reglamento y la Norma Oficial Mexicana NOM-087-ECOL-1995. En 2004, entró en vigor la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos y, el 17 de febrero del 2003, la citada norma se modificó y se publicó en el Diario Oficial de la Federación, conforme lo establece la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, dando lugar a la Norma Oficial Mexicana NOM-087-SEMARNAT-SSA1-2002, Protección Ambiental-Salud Ambiental-Residuos Peligrosos Biológico-Infecciosos-Clasificación y Especificación de Manejo. Por lo anterior, se informa que los datos utilizados y obtenidos en la presente tesis son con base en la NOM-087-ECOL-1995.

Los objetivos de esta investigación fueron: (1) realizar un análisis y diagnóstico del manejo de los residuos peligrosos biológico infecciosos sólidos en el hospital en estudio, (2) definir con base en los resultados arrojados del análisis, los puntos y las actividades críticas, en los que se debe prestar mayor atención con el propósito de contar con un manejo adecuado de los RPBI e (3) integrar propuestas que coadyuven en un mejor manejo y control de los residuos dentro de la institución hospitalaria, que se vea reflejada en un mejoramiento en el cuidado del medio ambiente y la salud humana y, a su vez, en un beneficio económico reduciendo los gastos innecesarios y un mejor aprovechamiento de los recursos humanos y de las instalaciones del propio hospital.

## DESARROLLO

El hospital en estudio es de Nivel III para la NOM-087-ECOL-1995 y de 3er. Nivel de atención para la clasificación de la Secretaría de la Salud, ya que otorga servicios curativos y de

rehabilitación a usuarios enviados por los otros niveles y que presentan padecimientos de alta complejidad y tratamientos especializado; además puede desarrollar y promover la investigación básica y aplicada, y la docencia y enseñanza especializada.

La División de Administración y Desarrollo de Personal y la Subdirección General Médica en su informe de labores de 1998, proporcionaron los siguientes datos de su capacidad física instalada, principales índices hospitalarios y composición de la plantilla de personal, parte de los cuales se presentan en el Cuadro 1.

**Cuadro 1**. Capacidad física instalada y principales índices hospitalarios en 1998 (Araiza-Bolaños, 2006)

| | |
|---|---|
| Número de camas censables | 219 |
| Número de camas no censables | 50 |
| Egresos | 4,514 |
| Ingresos | 4,485 |
| Promedio de días estancia de egresados | 14 |
| Porcentaje de ocupación de camas | 76.4 |
| Defunciones | 322 |
| Número de cirugías | 2,631 |
| Número de consultas e interconsultas | 67,681 |
| Atención de urgencias | 12,503 |
| Número de estudios de laboratorio clínico | 36,963 |

Dentro del hospital en estudio, la metodología que se desarrolló es la que propone la NOM-087-ECOL-1995. Ésta establece que para tener un buen manejo de los residuos peligrosos biológico-infecciosos se deberá realizar en una primera fase la clasificación de los que se generan dentro del hospital. Tal clasificación puede verse en el inciso 4: "Clasificación de los residuos peligrosos biológico-infecciosos", el cual los divide en cinco grandes grupos:

1. La sangre
2. Los cultivos y cepas almacenadas de agentes infecciosos
3. Los patológicos
4. Los residuos no anatómicos derivados de la atención a pacientes y de los laboratorios
5. Los objetos punzo-cortantes

El tipo de residuo generado y las cantidades del mismo varían según el área del hospital y de acuerdo con las actividades que se realicen en cada una de ellas. En las áreas de laboratorios, cirugía, unidad de cuidados de intensivos, unidad de terapia intermedia, pediatría, emergencia, autopsias y banco de sangre se desechan gran número de artículos, recipientes y restos orgánicos (placentas, tejidos, órganos, etc.), que representan un riesgo elevado, ya que en estos sitios los envases se encuentran a distancias poco accesibles a los generadores de éstos.

Fundamental para este estudio fue el hecho de conocer las áreas que conforman el hospital, con el fin de ubicar los posibles puntos de generación de RPBI. Para ello, fue necesario realizar varias visitas a las diferentes zonas del hospital, así como hacer acopio de información referente a las personas que laboran dentro (médicos, camilleros, enfermeras, personal de intendencia, cocineros, investigadores, laboratoristas, etc.), sus turnos de trabajo y el movimiento de pacientes en el hospital, por lo que, además de la visita a las áreas, se aplicaron cuestionarios al personal del hospital.

Con los datos recabados de la primera fase de encuestas aplicadas al personal del hospital, con base en la NOM-087-ECOL-1995, se obtuvieron los resultados que más adelante se proporcionarán y en los cuales se muestra hasta qué punto se conocía la Norma. Además de estos resultados, en este mismo periodo se obtuvieron los primeros datos de la cuantificación de los RPBI; factor que tuvo influencia en la toma de decisión para que el departamento encargado del manejo de los residuos impulsara e impartiera más capacitación y campañas para mejorarlo. El indicador más representativo sobre la generación de residuos y que engloba todos los factores arriba mencionados es el de la generación dada en kilogramos de RPBI por cama censable por día. Este indicador puede estar sujeto a cierto grado de imprecisión, pero es el que más comúnmente utilizan dependencias a nivel mundial, como la Organización Mundial de la Salud (OMS), y varias entidades en México como la SEMARNAP (ahora SEMARNAT).

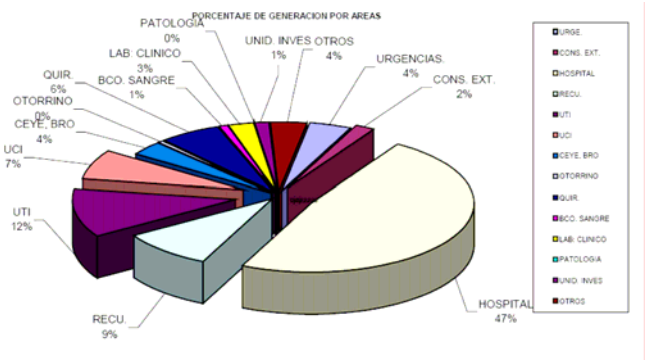
Para la segunda fase del estudio, se pudo determinar la generación por área dentro del hospital. También se aplicaron los mismos cuestionarios que en la primera fase y se obtuvieron los resultados que más adelante se presentarán. Además, con los datos obtenidos de la cuantificación de lo generado de RPBI por área y por las visitas a éstas, se identificaron los sitios problema, cuya generación de residuos era constante, abundante y, en los que se podía ver, no había una buena segregación de los RPBI y los residuos municipales. Entre estas áreas destacan las Unidades de Cuidados Intensivos (UCI), Unidad de Terapia Intermedia (UTI), Quirófanos (QUI) y Recuperación (REC).

Como se mencionó anteriormente, el indicador más representativo es el kg/cama censable/día en la que en el año de 1998 fue de 1.74 kg/cama/día y el de 1999 fue de 1.31 kg/cama/día. Comparando el indicador de 1999 con el de 1998 y con el del Departamento del Distrito Federal para unidades de 3er. Nivel (que es de 5.39 kg/cama censable/día), el de 1999 es 25% y 76% menor, respectivamente.

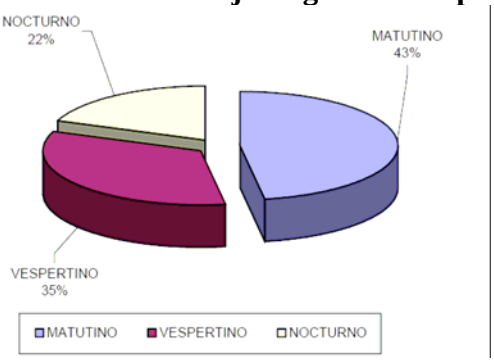
De las Gráficas 1 y 2 se puede observar que, a pesar de que el 47% de la generación total proviene de las diferentes áreas de hospitalización, éstas se encuentran distribuidas en diferentes edificaciones. Estos resultados servirán para que el departamento encargado del manejo de los RPBI modifique sus rutas de recolección y plantee diferentes horarios para que no exista acumulación de residuos en los sitios problema y en los turnos críticos. Además, servirá para que el personal encargado en las capacitaciones centre sus campañas en aquellos sitios y turnos en los que la generación se considere crítica.

Otro parámetro que se evaluó fue la relación que existe entre la generación de RPBI en los meses de abril, mayo y junio y el porcentaje de ocupación del hospital durante estos meses en los dos años en estudio, 1998 y 1999, haciendo el cálculo por camas ocupadas, que son una medida

indirecta de movimiento dentro del hospital. La Tabla 1 muestra la información comparativa de ambos años. En ella se puede observar que durante el mismo periodo de estudio, de abril a junio de 1998 y 1999, las camas ocupadas se incrementaron y, como el promedio de generación por cama censable disminuyó, los indicadores como la generación promedio por cama ocupada de RPBI demuestran que la generación decreció en 1999 en casi un 50% en comparación con 1998.




Gráfica 2. **Porcentaje de generación por turnos**




**Gráfica 1**. Porcentaje de generación por área del hospital en el periodo abril-mayo 1999

**Tabla 1.** Comparación entre los datos de generación de RPBI por cama utilizada para 1998 y 1999

| Mes | Abril | | Mayo | | Junio | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **1998** | **1999** | **1998** | **1999** | **1998** | **1999** |
| **RPBI, kg** | 426.51 | 325.75 | 376.6 | 282.58 | 366.61 | 258.06 |
| **Camas censables** | 219 | 219 | 219 | 219 | 219 | 219 |
| **kg RPBI/cama censable** | 1.95 | 1.49 | 1.72 | 1.29 | 1.67 | 1.18 |
| **% de ocupación** | 46 | 41 | 69 | 52 | 63 | 52 |
| **Camas ocupadas** | 124 | 110 | 185 | 140 | 169 | 140 |
| **kg RPBI/cama ocupada** | 3.45 | 2.96 | 2.04 | 2.01 | 2.16 | 1.84 |
| **% reducción de kg/cama ocupada con respecto a abril de 1998 (camas ocupadas)** | n.p | 14.20 | 40.86 | 41.73 | 37.40 | 46.70 |

De esto se puede decir que la labor de capacitación se ha visto reflejada en la generación de RBPI ya que disminuyó, para 1999, como respuesta a la reanudación en el hospital de las campañas de concientización. Además, revisando el porcentaje de ocupación en el mismo periodo, en los años de 1998 y 1999 se puede observar que, en promedio, el porcentaje fue mayor durante 1999.

## CONCLUSIONES

Como resultado del estudio se pudo concluir que: (1) la impartición de los programas de capacitación en 1999 contribuyó a reducir en más de un 50% la generación de RPBI, con respecto a 1998, (2) conforme a los diferentes indicadores se pudo observar que dentro del hospital, el turno crítico en cuanto a la generación de RPBI es el matutino con el 48% del total diario, y que las áreas en que se presenta el mayor volumen de RPBI son las de quirófano y las unidades de terapia intermedia y cuidados intensivos, (3) a pesar de que ha disminuido la generación de RPBI, el hospital tiene algunos problemas ocasionados por una mala separación de los residuos municipales y los RPBI y (4) a pesar de que el promedio de generación diaria por cama ha disminuido grandemente, y esto le reporta beneficios económicos al hospital por concepto de pago de disposición, resulta importante generar programas de concientización más específicos, con el objetivo de dirigirlos al personal de los sitios problema o críticos.

## BIBLIOGRAFÍA

AMCRESPAC. 1998. El manejo de los residuos sólidos generados por los servicios de salud. Asociación Mexicana para el Control de los Residuos Sólidos y Peligrosos, A. C. México D.F., México.

Araiza-Bolaños, O.S. 2006. Tesis profesional. UNAM, Facultad de Ingeniería. México D.F., México.

DDF. 1996. Manejo de residuos sólidos generados en unidades médicas. Dirección Técnica de Desechos Sólidos. Departamento del Distrito Federal. México D. F. , México.

DOF. 1993. NOM-052-ECOL-1993. "Norma Oficial Mexicana. Que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los limites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente". Diario Oficial de la Federación (22 de octubre de 1993). México D. F. , México.

DOF. 1995. NOM-087-ECOL-1995. "Norma Oficial Mexicana. Que establece los requisitos para la separación, envasado, almacenamiento, recolección, transporte, tratamiento y disposición final de los residuos peligrosos biológico-infecciosos que se generan en establecimientos que presten servicios de atención médica". Diario Oficial de la Federación (7 de noviembre de 1995). México D. F. , México.

Gutiérrez-Nájera, R. 1998. Introducción al Estado del Derecho Ambiental, Ed. Porrúa. México, D.F. México.

Monreal, J. 1991. Consideraciones sobre el manejo de residuos hospitalarios en América Latina. Programa de Salud Ambiental OPS/OMS. Lima, Perú.

Pérez-Silva. 1988. Residuos Peligrosos, El mercado de los residuos hospitalarios en México. Calidad ambiental. Ed. Porrúa. México D. F. , México.

Piña, R. y Piña-Vara, R. 1984. Diccionario de Derecho. 12ª edición. Ed. Porrúa. México D.F. México.

Villena Chávez, J. 1994. Guía para el Manejo Interno de Residuos Sólidos Hospitalarios. Organización Panamericana de la Salud-División de Salud y Ambiente. Organización Mundial de la Salud (OPS). Lima, Perú.

WHO. 1992. Managing medical wastes in developing countries. Report of a consultation on medical wastes management in developing countries. World Health Organization. Septiembre. Ginebra, Suiza.

***SyRP-CM***

# MINING WASTES, COMPLEX WASTES

# DESECHOS MINEROS, DESECHOS COMPLEJOS

**F. FIGUEROA-CERVANTES [1], J. CASTRO-LARRAGOITIA [2], J.V. GARCÍA-MEZA [1]**
1: Instituto de Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Sierra Leona 550, Lomas 2°, 78210 San Luis Potosí, SLP, jvgm@uaslp.mx
2: Instituto de Geología, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí

## Introducción

Los jales son desechos mineros generados durante el proceso de beneficio de minerales, conformados por partículas finas, que contienen residuos minerales, cantidades variables de metales y metaloides provenientes del material procesado, además de restos de reactivos químicos utilizados en el beneficio, y que son depositados en las llamadas presas o pilas de jales.

Así, en México la mayoría de los sitios mineros históricos y recientes donde se han explotado menas de sulfuros polimetálicos, las condiciones climáticas dominantes son semiáridas (con temperaturas bajas (14° C), temporada de lluvia cortas (3 a 4 meses) y con precipitaciones bajas de (300 $mm^3$), lo que promueve la contaminación por transporte eólico (Castro-Larragoitia, 2002), provocando que las concentraciones de los minerales o metales no sólo ocurran en el área de disposición de los residuos, sino también en valles aledaños al sitio de depósito. Usualmente, este tipo de depósitos de residuos no presentan una cubierta en su superficie, siendo entonces susceptibles a la erosión hídrica y eólica. Por ejemplo, Castro-Larragoitia (2002) reportan que debido a la falta de cobertura vegetal en un depósito de jales en Santa María de La Paz (San Luis Potosí, México), los residuos se han dispersado contaminando los suelos y los cuerpos de agua en una zona de 100 $km^2$.

El Distrito Minero de Concepción del Oro, Zacatecas, ha tenido una relevante actividad minera desde su descubrimiento por Francisco de Urdiñola, hace 400 años; los residuos acumulados en presas de jales, han sido depositados desde el segundo tercio del siglo pasado. Además, las compañías mineras asentadas en este distrito han explotado más de una mina con diferente mineralización, por lo tanto, los jales de flotación presentan alta variabilidad espacial en sus propiedades, siendo el principal factor el origen geológico; asimismo tienen diferente edad de abandono, mineralogía, estratigrafía. Por lo anterior, las presas de jales de Concepción del Oro estarían conformadas por residuos heterogéneos, debido a: diferentes reactivos empleados en el beneficio, diferentes yacimientos explotados y diversos eventos de depósito; por lo tanto, se esperaría encontrar una variabilidad espacial de las condiciones geoquímicas que influyan en la movilización/fijación de los EPT presentes. La oxidación de los sulfuros minerales, así como la formación de minerales secundarios como oxihidróxidos, también puede variar de acuerdo a las condiciones geoquímicas puntuales y dadas las características superficiales de los sustratos.

Si la alteración (oxidación) de los sulfuros presentes en el material de las presas de jales es favorecida bajo condiciones oxidantes, es evidente encontrar una mayor alteración en los estratos

superiores, en contacto con el aire. Ya Blowes y Jambor (1998) han documentado la variabilidad del estado de oxidación en un mismo depósito, con una zona superficial de oxidación completa, una intermedia de oxidación activa y una inferior donde no hay oxidación. Sin embargo, no es clarO si las características del material de presas de jales así como la presencia de coberturas superficiales, intervienen en la alteración de los sulfuros presentes en estratos inferiores (no superficiales). Dichas coberturas pueden ser cierto tipo de vegetación (que han colonizado los desechos) o las mismas costras de desecación (sales). Esto es relevante para el diseño de estrategias de prevención de la dispersión de metales y de As desde jales históricos hacia cuerpos receptores.

## MÉTODO

*Colecta*

La colecta del material se realizó del 26 al 27 de agosto de 2005. Para ello, en las zonas elegidas, se cavaron perfiles de hasta 1 m de profundidad, se reconocieron los diferentes estratos y se tomaron 1.0-1.5 kg de cada uno, evitando tomar muestra de la superficie (5-10 cm) con mayor grado de alteración, así como la contaminación de material entre los estratos. En algunos perfiles, sólo se colectó hasta cierta profundidad del último sustrato, a partir del cual las características eran homogéneas. Se colectaron en total 9 muestras, en 7 diferentes puntos las presas 2 y 3 (Tabla 1).

*Caracterización mineralógica de la muestra*

Previa caracterización, las muestras de cada estrato fueron secadas, homogeneizadas, cuarteadas y tamizadas (malla 250 μm) por separado. Posteriormente, se realizó un análisis mineralógico cualitativo por difracción de rayos X (DRX) y espectrofotometría de infrarrojo (FT-IR), así como por microscopio electrónico de barrido (MEB) con un detector acoplado de electrones secundarios, previo tratamiento de las muestras (tamaño de partícula <2 μm).

*Análisis fisicoquímicos*

Se determinaron: color seco; textura por difracción láser, pH y conductividad eléctrica (C) según Richards (1974); humedad por pérdida de peso a 110°C; materia orgánica (MO) por pérdida de peso por calcinación a 500°C, así como potencial de neutralización (PN) por el método de Sobek modificado por Cepeda (2003).

*Extracción secuencial*

Se determinó la concentración de Pb, Fe, Cu, Zn y Cd de las muestras por el método de extracción secuencial, según el esquema de Tessier *et al*. (1979) y modificado por Li *et al*. (1995) y Leinz *et al*. (2000). Las fracciones definidas fueron, asociadas a la fase intercambiable, a carbonatos, a óxidos de Fe y Mn, amorfos y cristalinos, a materia orgánica-sulfuros y la fase residual. La fracción residual se extrajo con agua regia por digestión en horno de microondas. La suma de las fracciones se consideró la concentración total de cada elemento. La concentración de los elementos se determinó por espectrofotometría de absorción atómica.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

*Mineralogía*

Los resultados de DRX y FR-IRS, indican la presencia de andradita [$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$], calcita ($CaCO_3$), cuarzo ($SiO_2$) y yeso ($CaSO_4$), mayoritariamente, así como diversos óxidos de Fe. Los

minerales anteriores, sí como la pirita ($FeS_2$) y andradita asociada a wolframio (andradita/W), detectados ambos por MEB, fueron minerales comunes en las 9 muestras (Tabla 1). Mediante el MEB se detectaron además, otros silicatos y sulfuros, así como diversas asociaciones de andradita con metales o sulfuros (Tabla 1) (Figura 1), $CaSiO_4$/W y andradita/covelina (solo en muestra P2-I-35-70), andradita/Pb (P2-II-33-45), $FeSiO_4$ (P2-II-33-45 y P2-IV-10-24), enargita (P2-III-10-40 y P3-I-15-45), $CaSiO_4$/Cu/Bi (P2-III-10-40), andradita/W-Cu (P2-III-40-80), andradita/esfalerita (P2-IV-10-24), molibdenita y galena (P2-IV-24-57), calcopirita (P2-IV-24-57 y P2-IV-57-80), covelina/Bi (P2-IV-57-80) andradita/pirita y CaO/W (P2-II-45-80) y pirrotina, arseniato de Cu/Zn y $FeSO_4$ (P3-I-15-45). Finalmente, también mediante MEB se encontraron elementos en forma metálica, como Zn, Cu, Cr, Fe y Ni (Tabla 1).

*Presa 2*

Al realizar la colecta del material se cavaron perfiles de 1 m de profundidad; sin embargo, solo el perfil IV de la presa 2 (P2-IV), mostró 4 estratos claramente definidos (Tabla 2); el resto de los perfiles mostraron 2 o 3 estratos, presentando características homogéneas en el último y hasta 1 metro de profundidad. Destaca así, que los diferentes perfiles de la presa 2 (I, II, III y IV) exhibieran una estratificación particular, pese a tratarse de la misma presa.

De los resultados de la caracterización fisicoquímica de las muestras de los estratos de cada perfil muestreado, sobresale el predominio de textura arenosa (Tabla 2), textura que podría incidir en la percolación de agua y oxígeno y, por ende, en la movilidad de metales, al suceder la oxidación de los sulfuros metálicos, desde los estratos arenosos hacia aquellos con mayor contenido de arcillas, pudiendo ser retenidos por estos coloides, portadores de cargas negativas que interactúan con cationes metálicos. Sin embargo, en nuestros resultados las concentraciones totales más elevadas de los elementos, se correlacionan con el elevado PN, aún en estratos arenosos. Así, en el perfil P2-III, la mayor concentración de metales en las diferentes fracciones se manifiesta en el estrato inferior (P2-III-40-80), con mayor PN y pH (Tabla 2), excepto la fracción residual de Cu y Pb, mayores en el estrato superior (P2-III-10-40). Lo anterior, pese a que el primer estrato posee un mayor contenido de arcilla que el inferior (Tabla 2).

Cabe decir que al analizar el PN de los perfiles P2-II, P2-III y P2-IV, se observa una tendencia al incremento del PN hacia los estratos más profundos. Si bien ello puede ser consecuencia del tipo de material depositado, también sugiere que los carbonatos son consumidos en la superficie. De ser así, es de esperar que la oxidación de los sulfuros continúe y se liberen los elementos presentes, tales como el Cu, Pb, Zn y As. Para el perfil P2-II, el Pb y el Cu están principalmente asociados a carbonatos, mientras que el Zn predomina en la fracción de óxidos amorfos (Fig. 3).

El elevado PN se explica por el alto porcentaje de carbonatos alcalíneo-térreos (hasta 48.5% en P2-I-35-70) en relación a los sulfuros (<1%), sólo detectados por MEB. Bajo estas condiciones, se puede afirmar que los estratos no son generadores de drenaje ácido con metales y As disueltos.

Además del elevado contenido de arenas, los estratos poseen otras características en común, tales como: bajo contenido de materia orgánica (0.34%, en promedio), carácter ligeramente alcalino, elevado PN y bajos valores de conductividad, porcentaje de humedad y porosidad (Tabla 2).

**Tabla 1**. Relación de minerales encontrados por las técnicas de DRX, FT-IR y MEB, en las muestras de las presas jales 2 y 3 de de Concepción del Oro, Zacatecas

| | P2-I-35-70 | P2-II-33-45 | P2-II-45-80 | P2-III-10-40 | P2-III-40-80 | P2-IV-10-24 | P2-IV-24-57 | P2-IV-57-80 | P3-I-15-45 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cuarzo | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| Calcita | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| Andradita | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| Yeso | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| Pirita | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| Andradita/W | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| Óxido de hierro | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| $CaSiO_4$/W | X | | | | | | | | |
| **Zn/Cu** | X | X | | | | | | | |
| Andradita/**Pb** | | X | | | | | | | |
| $FeSiO_4$ | | X | | | | X | | | |
| Enargita | | | | X | | | | | X |
| **Cr/Ni/Fe** | | | | | X | | | | |
| Andradita/W-**Cu** | | | | | X | | | | |
| Andradita/ZnS | | | | | | X | | | |
| Molibdenita | | | | | | | X | | |
| Galena | | | | | | | X | | |
| Calcopirita | | | | | | | X | X | |
| Covelina/Bi | | | | | | | | X | |
| Pirrotina | | | | | | | | | X |
| Arseniato de Cu/Zn | | | | | | | | | X |
| $FeSO_4$ | | | | | | | | | X |
| Andradita/covelina | X | | | | | | | | |
| Andradita/pirita | | | X | | | | | | |
| CaO/W | | | X | | | | | | |
| $CaSiO_4$/Cu-Bi | | | | X | | | | | |

**Tabla 2**. Puntos de muestreo en 2 presas de jales mineros (presas) de Concepción del Oro y ciertas características fisicoquímicas de los estratos colectados. Datos: promedio ± desviación estándar (n=3), excepto para $CO_3^{2-}$

| Presa | Características Presa | Punto colecta | Características superficiales | Perfiles | Color (seco) | % arenas | % limos | % arcillas | % hum | C (mS/cm) | pH | PN | % $CO_3^{2-}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | Presa reciente | P2-I | Alta cobertura vegetal; suelo (0-35 cm) | P2-I-35-70 | Café oscuro | 84.56 ±0.05 | 9.85 ±0.48 | 5.59 ±0.42 | 0.91 ±0.07 | 0.63 ±0.10 | 7.90 ±0.04 | 492.81 ±95.90 | 48.5 |
| | | P2-II | Mediana cobertura vegetal | P2-II-33-45 | Café oscuro | 53.05 ±0.18 | 21.57 ±3.03 | 25.39 ±3.21 | 0.23 0 | 1.40 ±0.09 | 7,8 ±0.03 | 153.13 ±0.88 | 10 |
| | | | | P2-II-45-80 | | 14.14 ±1.29 | 67.91 ±6.71 | 17.94 ±5.42 | 0.99 ±0.04 | 1.93 ±0.01 | 7.55 ±0 | 192.50 ±7.07 | 9 |
| | | P2-III | Baja cobertura vegetal | P2-III-10-40 | Café oscuro | 43.22 ±0.31 | 31.46 ±0.85 | 25.32 ±0.54 | 0.37 ±0.08 | 1.20 ±0.01 | 7.66 ±0.04 | 187.50 ±0 | 11 |
| | | | | P2-III-40-80 | Gris oscuro | 95.44 ±0.003 | 3.27 ±0.01 | 1.29 ±0.01 | 1.72 ±0.38 | 0.84 ±0.42 | 7.92 ±0.10 | 205.00 ±33.59 | 8 |
| | | P2-IV | Nula cobertura vegetal | P2-IV-10-24 | Café oscuro | 38.76 ±0.14 | 41.70 ±0.53 | 19.54 ±0.39 | 0.53 ±0.18 | 1.19 ±0.04 | 7.52 ±0.07 | 193.75 ±17.68 | 6 |
| | | | | P2-IV-24-57 | Gris oscuro | 83.01 ±0.05 | 10.88 ±0.46 | 6.11 ±0.41 | 1.09 ±0.13 | 0.37 ±0.01 | 8.00 ±0.03 | 225.00 ±17.68 | 11.3 |
| | | | | P2-IV-57-80 | café | 53.29 ±0.26 | 31.42 ±1.86 | 15.29 ±1.60 | 0.57 ±0.07 | 0.40 ±0.02 | 8.04 ±0.01 | 173.12 ±20.32 | 9.3 |
| 3 | Presa antigua. Elevado grado de oxidación | P3-I | Precipitado de sulfatos (yeso) superficial, rojizo | P3-I-15-45 | Rojo amarillo | 96.92 ±0.001 | 0.96 ±0.03 | 2.13 ±0.03 | 1.00 ±0.12 | 6.24 ±0.20 | 2.08 ±0.02 | -12.50 ±0 | 0 |

Claves: **hum**: humedad; **C**: conductividad; **PN**: potencial de neutralización (meq $CO_3^{2-}$/ton); **$CO_3^{2-}$**: carbonatos alcalíneo-térreos

Es importante resaltar el elevado PN reportado para P2-I-35-70 (Tabla 2), punto de colecta (P2-I) con abundante cobertura vegetal y presencia de raíces en los primeros 35 cm. Sin que sea posible sacar conclusiones al respecto, pareciera que la presencia de vegetación evita el consumo de carbonatos y, por lo tanto, la oxidación futura del material mineral presente, de hecho, ésta fue la muestra con menor contenido de óxido de Fe (1.21%). Otra consecuencia de la elevada concentración de carbonatos en esta muestra, es el alta porcentaje de Pb, Cu y Cd asociados a la fracción de carbonatos (41, 27 y 26%, respectivamente) (Fig. 2).

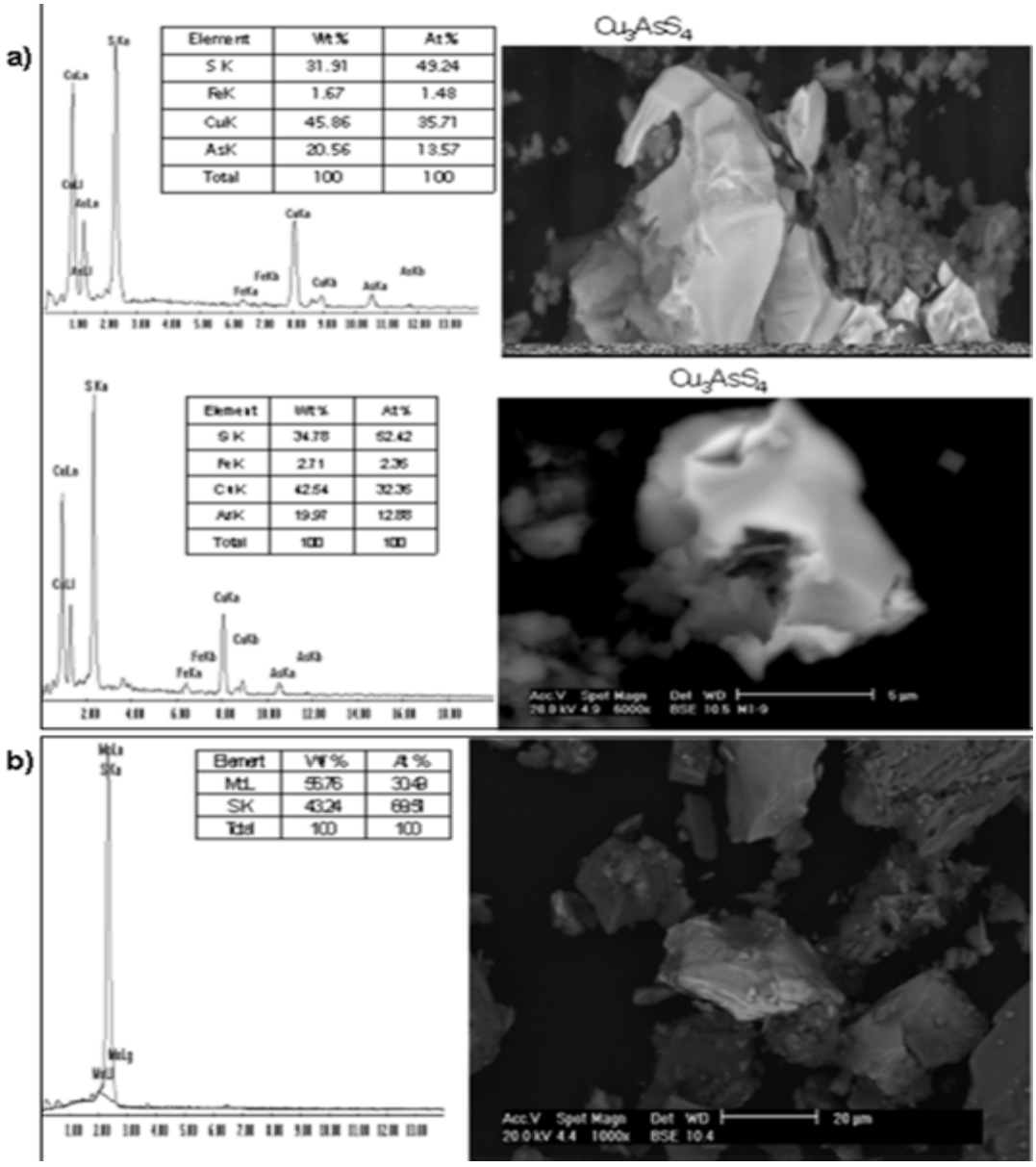



**Figura 1 (a)** Enargita ($Cu_3AsS_4$) encontrada en muestra P3-I-15-45. **(b)** Molibdenita ($MoS_2$) en muestra P2-IV-24-57

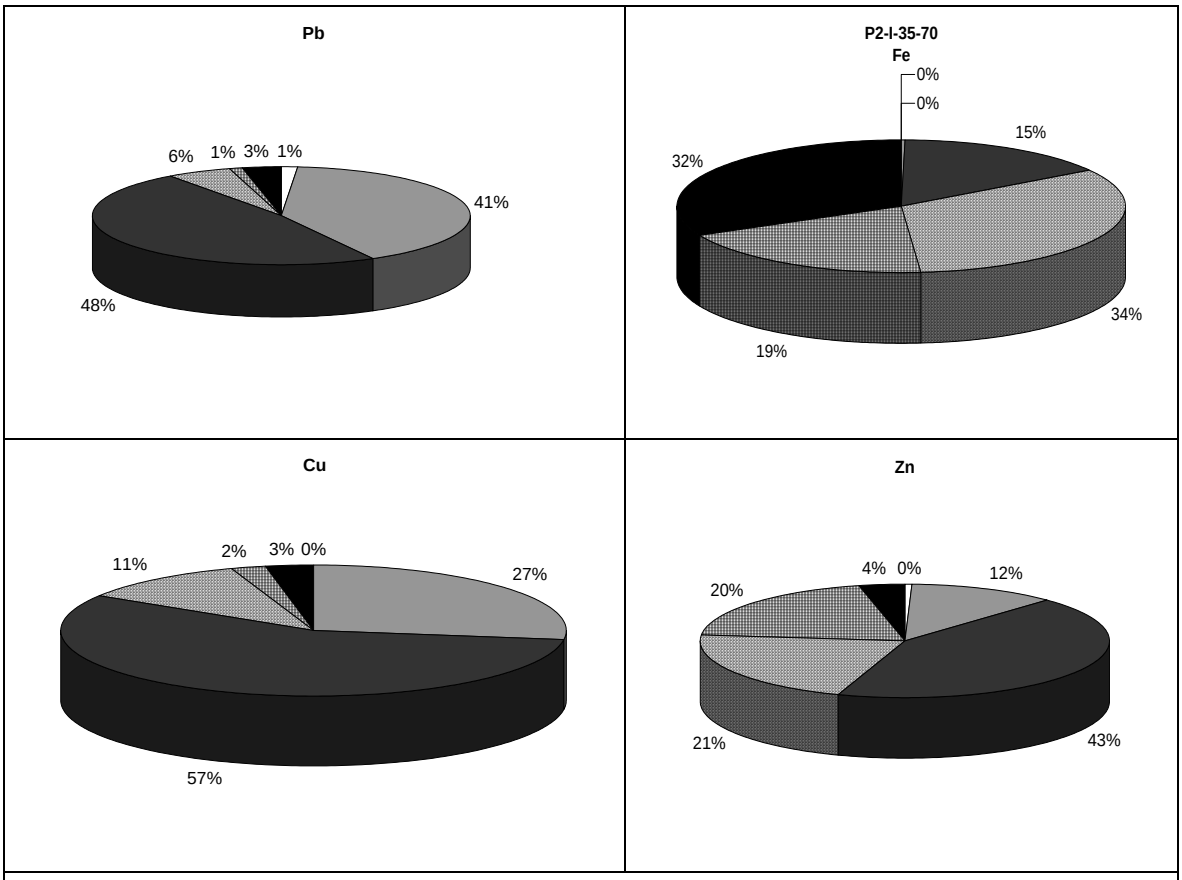



**Figura 2**. Porcentaje de metales (Pb, Fe, Cu, Zn y Cd) asociados a las fracciones definidas por extracción secuencial, del estrato P2-I-35-70: intercambiable (blanco), carbonatos (gris claro), óxidos amorfos (gris oscuro), óxidos cristalinos (puntos), materia orgánica (MO) y sulfuros (cuadros) y residual (negro)

La distribución de los metales en las diferentes fracciones de los estratos colectados de la Presa 2, muestra una tendencia generalizada: el Pb y el Cu están asociados mayoritariamente a carbonatos; la única excepción es P2-I-35-70, donde se presentan en mayor proporción en la fracción de óxidos amorfos, siendo la segunda fase es la de carbonatos (Fig. 2). El elevado contenido de Pb y Cu asociados a carbonatos, así como la elevada concentración de Cu, plantea la posibilidad de que, al avanzar la oxidación y se consuman los carbonatos, éstos metales se movilizarán (pasaran a la fracción intercambiable) o precipiten como de óxidos. La sugerencia anterior se fundamenta en el elevado porcentaje de Pb intercambiable y de Cu asociado a óxidos en la presa 3 (Fig. 4), presa con elevado grado de oxidación (ver más adelante).

El Fe se encuentra asociado principalmente a la fracción residual y el Zn a óxidos amorfos. El Zn se movilizará bajo condicione de acidez ligera (fracción extraída con HCl 0.25M).

*Presa 3*

Todo lo anterior, difiere a lo encontrado en la presa 3 (P3-I-15-45), con nulo contenido de carbonatos y valores negativos de PN. Esta muestra registró pH de 2.08, indicando un proceso de

oxidación avanzada de los sulfuros minerales presentes y, a pesar de que se colectó a partir de los 15 cm, dicha oxidación es generalizada no solo en la superficie, sino hasta 1 m de profundidad, como lo evidencia la coloración del estrato (rojo amarillo), la elevada conductividad (6.24 mS/cm) y la presencia de óxidos y sulfatos de Fe; cabe mencionar la presencia de arsenatos de Cu y Zn (Tabla 1), indicando la oxidación de minerales de As.

Lo anterior puede explicarse como consecuencia de la textura arenosa de la presa, que facilita la percolación de agua y la difusión de oxígeno a sustratos inferiores. La disolución de minerales se refleja en el alto contenido de Pb, Fe, Cu y Zn intercambiables, respecto a los demás estratos; sólo Pb intercambiable es la fracción mayoritaria en P3-I-15-45 (Fig. 4). Cabe recordar que P2-I-35-70 también posee elevado contenido de arenas; sin embargo, se trata de un sitio con alta cobertura vegetal y la muestra detenta el mayor contenido de carbonatos, valor que se refleja en su altísimo PN (Tabla 2).

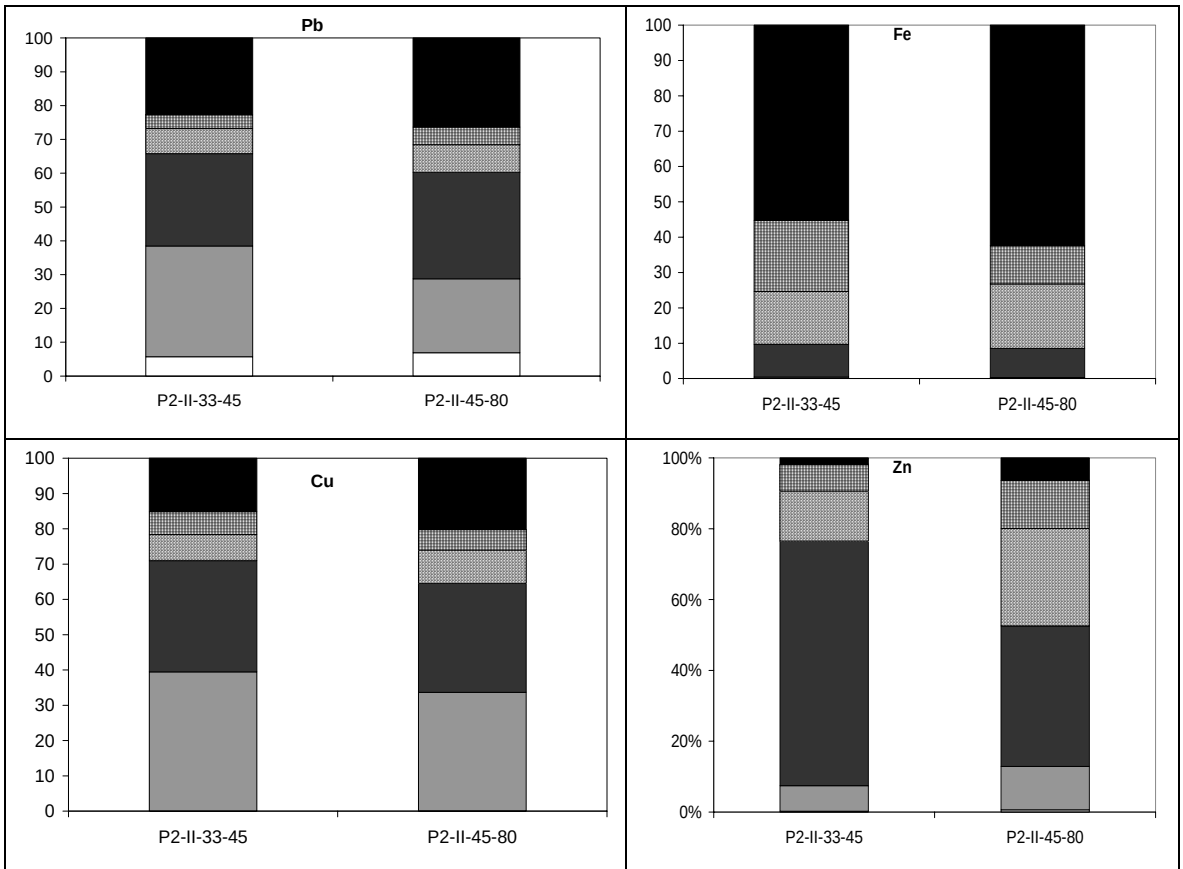



**Figura 3**. Porcentaje de metales (Pb, Fe, Cu y Zn) asociados a las fracciones definidas por extracción secuencial, del perfil P2-II: intercambiable (blanco), carbonatos (gris claro), óxidos amorfos (gris oscuro), óxidos cristalinos (puntos), materia orgánica (MO) y sulfuros (cuadros) y residual (negro)

En cuanto los metales en la presa 3 (Tabla 3), destaca el elevado contenido de Cu y Fe en el estrato más oxidado, el P3-I-15-45; contra lo esperado, el Fe se encuentran principalmente

asociados a la fracción residual y el Cu a la fracción de óxidos cristalinos de Fe y Mn (Fig. 4). Así mismo, sobresale el elevado contenido de Pb intercambiable (33%). El resto de los elementos están principalmente asociados a óxidos amorfos y cristalinos.

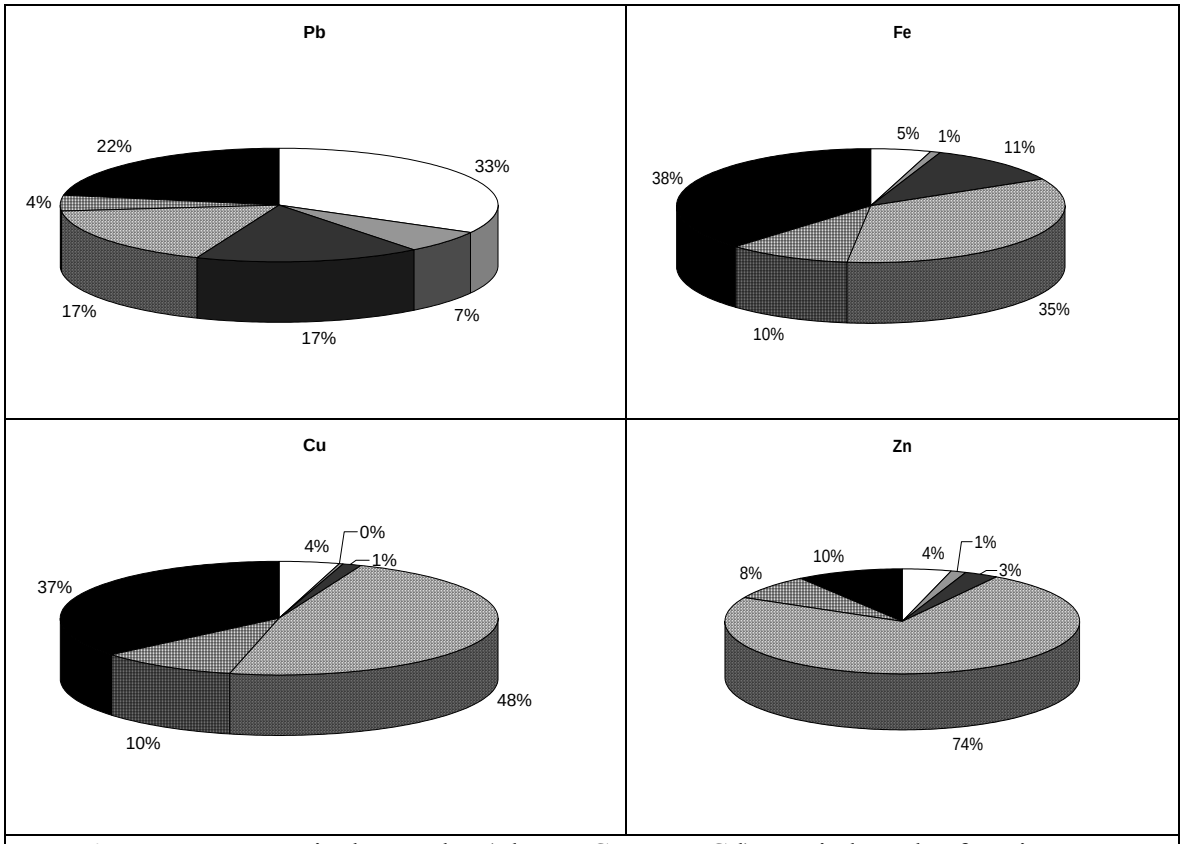



**Figura 4**. Porcentaje de metales (Pb, Fe, Cu, Zn y Cd) asociados a las fracciones definidas por extracción secuencial, del estrato P3-I-15-45: intercambiable (blanco), carbonatos (gris claro), óxidos amorfos (gris oscuro), óxidos cristalinos (puntos), materia orgánica (MO) y sulfuros (cuadros) y residual (negro)

**Tabla 3.** Concentración total de metales detectados (suma de las 6 fracciones definidas por extracción secuencial), para los diferentes estratos colectados en las presas 2 y 3 de Concepción del Oro, Zacatecas. Concentración en mg $kg^{-1}$

| | Pb | Fe | Cu | Zn | Cd |
|---|---|---|---|---|---|
| P2-I-35-70 | 200.7 | 59186.1 | 852.7 | 296.2 | 4.4 |
| P2-II-33-45 | 39.2 | 73010.7 | 542.5 | 347.6 | 3.2 |
| P2-II-45-80 | 35.3 | 80921.1 | 527.8 | 130.4 | 4.1 |
| P2-III-10-40 | 27.9 | 75410.4 | 505.1 | 122.1 | 3.5 |
| P2-III-40-80 | 101.9 | 77440.4 | 856.7 | 212.5 | 3.0 |
| P2-IV-10-24 | 17.8 | 80891.0 | 302.0 | 139.5 | 3.4 |
| P2-IV-24-57 | 16.4 | 67458.2 | 405.0 | 217.7 | 2.7 |
| P2-IV-57-80 | 24.5 | 61105.2 | 345.1 | 87.8 | 3.1 |
| P3-I-15-45 | 35.6 | 136196.0 | 1348.2 | 155.6 | 4.2 |

## CONCLUSIONES

El material jalero depositado en una misma presa no es homogéneo y dicha variación se manifiesta aún a lo largo de un mismo perfil. Es decir, se trata de una variación vertical, tanto como horizontal. En presas antiguas, los jales presentan un avanzado grado de oxidación que ha consumido carbonatos y solubilizado metales, bajo condiciones de acidez, como lo indican los datos de la Presa 3 de Concepción del Oro. Este proceso puede repetirse en presas actuales, si no se evita la oxidación del material. Una posibilidad contra el proceso de alteración de los sulfuros minerales presentes en las muestras de la presa 2, es la presencia de coberturas vegetales, autóctonas. Dichas coberturas parecieran impedir el consumo de carbonatos, pero además, podrían estar jugando un papel importante en la agregación de las partículas del sustrato, con lo que se disminuye la difusión de oxígeno hacia capas inferiores. Esta cobertura, sin embargo, parece ser más efectiva entre más gruesa y donde se estén desarrollando procesos de agregación entorno a las raíces vegetales.

## REFERENCIAS

Blowes DW, Jambor JL, Hanton-Fonf CJ. 1998. Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold mine tailings impoundment, Joutel, Québec. Appl Geochem. 13(6):687-705

Castro-Larragoitia GJ. 2002. Efecto de la actividad minera sobre el medio ambiente en distritos mineros del centro-norte de México. Informe Técnico del proyecto CONACYT 25602-T. Instituto de Geología, UASLP

Cepeda BMC. 2003. Guía y criterios para la gestión ambiental de residuos de operaciones mineras de sulfuros polimetálicos. Tesis de Maestría, Instituto de Metalurgia, Facultad de Ingeniería, UASLP, SLP

Leinz R.W., Sutley, S.J., Desborough G.A., Briggs, P.H. 2000. An investigation of the partitioning of metals in mine wastes using sequential extraction. ICARD publications. 1-11

Li X, Coles BJ, Ramsey MH, Thornton I. 1995. Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. Chem Geol. 124:109-123

Richards, L.A. 1974. Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos. Limusa, México D.F.

Tamhave RV, Motiramani DP, Boli YP. 1978. Suelos: química y fertilidad en zonas tropicales. Diana. México DF

# Índice de autores / Authors Index


| | Página |
|---|---|
| Acosta-Rodríguez Ismael | 256 |
| Aiken Allison C. | 24,25 |
| Alcalá-S. Erandi | 70 |
| Aldama-Ojeda Alejandro | 206 |
| Alvarado-Hernández Diana | 256 |
| Alvarado-Ramírez I. | 265 |
| Araiza Bolaños Óscar S. | 269 |
| Barragán-Aroche Fernando | 38 |
| Bernal-González Marisela | 70,128 |
| Blanco-Jiménez Salvador | 26 |
| Briones-Martín-del-Campo Marcela Cecilia | 256 |
| Burgos-Godínez Sergio | 38 |
| Calvario-Rivera Claudia I. | 163 |
| Canagaratna Manjula R. | 24,25 |
| Cano-Rodríguez Irene | 64 |
| Cárdenas-González Juan F. | 256 |
| Castillo-M. Edgar | 114 |
| Castro Telma | 12,13 |
| Constantino-Casas Fernando | 222 |
| Cordovés Marianela | 15,16,17,156 |
| Cram Silke | 13,15 |
| Cubison Michael | 24,25 |
| Cuestas-Sg. René Fernando | 114 |
| Chacalo-Hilu Alicia | 206 |
| Chairez Isaac | 54 |
| Chávez-Guerrero E. Isarain | 149 |
| Chel-Guerrero Luis | 80 |
| DeCarlo Peter F. | 24,25 |
| Docherty Kenneth | 24,25 |
| Durán-de-Bazúa Carmen | 170,206,222 |
| Durán-de-Bazúa María del Carmen | 80,88,93,128 |
| Durán-Domínguez María-del-Carmen | 70 |
| Durán-Domínguez-de-Bazúa María-del-Carmen | 48,143,176,186,215,228,235 |
| Durán-Moreno Alfonso | 121,149 |
| Dzepina Katja | 24,25 |
| Espinosa-Cervantes Laura Rocío | 215 |
| Espinosa I.J. | 244 |
| Fernández-de-la-Torre Alfonso | 38 |
| Flores Ronny | 74 |

Flores Ortega Ronny 88
Gaitán-Zamora Nadja Aquarimantima 93
García Alejandro 54
García-Arreola S. L. 136
García-Gómez Rolando S. 80,222
García-Meza Jéssica Viridiana 275
Gaxiola-Cortés Gabriela 80
González-Filomeno Esteban 222
González-Sandoval Ma. del Refugio 48,228,235
González-Sandoval-de-Sánchez-Tovar Ma. del Refugio 170
Gómez Miriam 54
Guido-Martínez José Alberto 235
Guido-Zárate Alejandro 143
Gutiérrez-Cabello Mauricio 80
Gutiérrez-Gutiérrez Conrado 256
Huanosta-Gutiérrez, Thalía 143
Huffman J. Alex 24,25
Iturbe-Argüelles Rosario 105
Jayne John T. 24,25
Jiménez Jose L. 24,25
Kolb Charles E. 24,25
Leyva-Cardoso Dulce Oliva 105
Lizárraga-Mendiola Liliana 48,228
López-Martínez José Luis 27
Macías-Ontiveros Ricardo Iván 121,149
Mandujano-Mejía Carlos 27
Martínez-Tinajero Claudia 222
Méndez J. M. 244
Moctezuma Ma. de Guadalupe 256
Molina Mario J. 24,25
Molina Luisa T. 24,25
Mortimer Phil 24,25
Onasch Timothy B. 24,25
Ortiz-Ramírez José Antonio 38
Pacheco-Gutiérrez Luis Alberto 186,228
Panizza de León Amalia 206
Poznyak Alexander 54
Poznyak Tatyana 54
Ramírez-Burgos Landy Irene 215,235
Rendón J. A. 244
Rincón-Acelas Iván René 114
Ríos-Vázquez Juan Luis 235
Rodríguez-de-San-Miguel-Guerrero Eduardo 162
Rojas-Valencia María Neftalí 105
Salcedo Dara 24,25
Sánchez-Tovar Salvador A. 170

Sánchez-Zamora Adolfo 80
Shirai Keiko 74
Solís-Fuentes Julio Alberto 17,18
Sosa Gustavo (AT-02) 12
Torres-Aguirre Liliana (SS-06) 88
Ulbrich Ingrid 24,25
Vaca-Mier Mabel 206
Valera-Damián Violeta 163
Vázquez-Rodríguez Gabriela 163
Waissman-Vilanova Julio 163
Worsnop Doug 24,25
Zhang Qi 24,25