

Bioremediación

- Se utiliza este término para referirse al conjunto de técnicas bioquímicas o microbiológicas que se aplican a suelos o aguas contaminadas con iones metálicos o compuestos orgánicos con el objeto de eliminar estos elementos o compuestos contaminantes del ambiente.

Bioremediación

- La contaminación se produce normalmente por actividades antropogénicas, se podría decir que la contaminación ambiental es la enfermedad ecológica y la bioremediación, la medicina.

Bioremediación

- La bioremediación explota la diversidad genética y la versatilidad metabólica de los microorganismos, para la transformación de contaminantes en productos finales menos peligrosos, los que son de este modo incorporados a los ciclos biogeoquímicos naturales.

APLICACIONES DE LA BIOREMEDIACIÓN

- Suelos o aguas contaminadas con iones metálicos de los elementos Cu, Cd, Al, Zn, As, etc)
- Suelos o aguas contaminadas con cianuro.
- Suelos o aguas contaminadas con hidrocarburos
- Aguas o soluciones contaminadas con altas concentraciones de sulfato
- Aguas o soluciones contaminadas con compuestos orgánicos utilizados en la minería
- etc.

¿Que fenómenos físicoquímicos se utilizan en los procesos de bioremediación?

- La bioremediación según el caso, utiliza:
 - Degradación biológica de los contaminantes
 - Precipitación de iones, catalizada por microorganismos
 - Absorción de los iones contaminantes (biosorción) a la superficie de los microorganismos o plantas
 - Acumulación al interior del citoplasma de microorganismos o plantas (bioacumulación)
 - Absorción a polímeros de origen biológico
 - etc.

¿Qué organismos se pueden utilizar en bioremediación?

- En los procesos de bioremediación se pueden utilizar distintos tipos de organismos:
- bacterias
- hongos filamentosos y levaduras
- algas
- plantas superiores
- Se pueden utilizar vivos o muertos (no vivos) y la selección del tipo de organismo y la forma en la cual se lo utiliza depende de cada proceso.

Biodegradación de contaminantes

- Se aplican a compuestos orgánicos como hidrocarburos, petróleo, reactivos de extracción por solvente, etc;
- También se pueden aplicar a soluciones conteniendo cianuro y tiocianato,
- Requieren la participación de microorganismos vivos o activos capaces de utilizar el compuesto o agente contaminante como fuente de carbono o de nitrógeno.

Biodegradación de contaminantes

- Los compuestos orgánicos son en general oxidados en presencia de oxígeno, como si se tratara de un compuesto sencillo, como la glucosa, generando como producto, biomasa, CO_2 y H_2O .
 - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + \text{biomasa}$
- De este modo, se produce la transformación de estos compuestos de una forma química xenobiótica a una forma química capaz de entrar a los ciclos biogeoquímicos de la naturaleza.

Reducción de sulfatos

- Para soluciones contaminadas con altas concentraciones de sulfato, se utilizan bacterias anaeróbicas vivas, las que utilizan el sulfato metabólicamente reduciéndolo a sulfuro y precipitándolo en forma de algún sulfuro metálico.
- Se utilizan “bacterias sulfato reductoras”, BSR
- $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^- + \text{SO}_4^{-2} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- Sulfuro resultante finalmente es precipitado como sulfuro metálico y separado del sistema.



Procesos de Biosorción

- Son los procesos de bioremediación mediante los cuales iones como Cu, Cd, Al, Zn, As, etc son extraídos desde soluciones por microorganismos vivos o muertos.
- Estos procesos se basan fundamentalmente en la propiedad que tienen los microorganismos de concentrar iones nutritivos en su citoplasma, capturándolos desde el ambiente en el cuál se pueden encontrar en forma diluída, los van a atraer a su pared celular (carga negativa) y posteriormente los pueden enlazar, formando complejos con los radicales presentes en la pared misma o pueden ser transportados y concentrados en su interior.

Procesos de Biosorción

- Para que los iones sean enlazados a la pared, los microorganismos se pueden utilizar vivos o muertos.
- Para que los iones sean concentrados en el interior del citoplasma se requiere que los microorganismos se encuentren vivos.
- Esta propiedad de los microorganismos de concentrar los iones nutritivos es utilizada en estos procesos, pero con iones que no son nutritivos, que sin embargo, presentan algunas características como carga o tamaño, semejante a la que tienen los iones nutritivos.

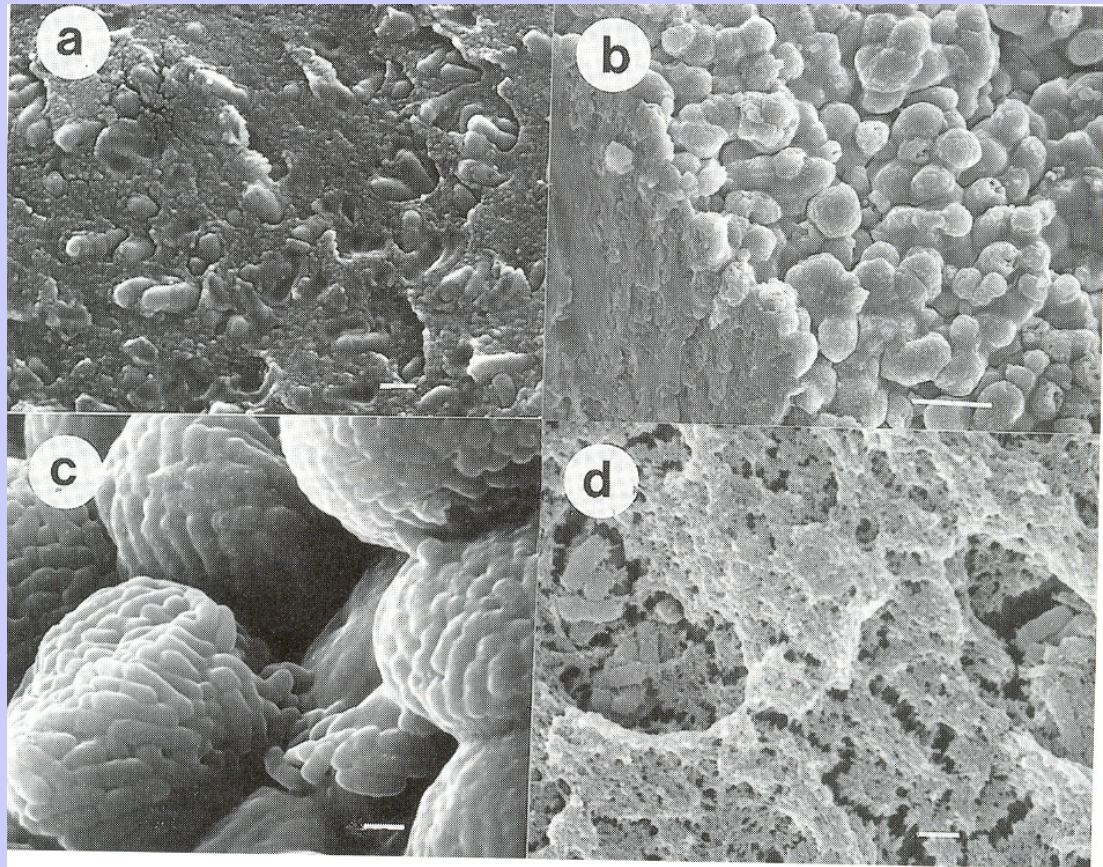
Procesos de Biosorción

- En estos procesos de biosorción los microorganismos que se utilizan vivos terminan intoxicándose con los iones metálicos, por lo que en algunos procesos resulta más interesante el uso de microorganismos muertos.
- Los iones metálicos que han sido absorbidos por los microorganismos, pueden ser extraídos posteriormente mediante lavado de las células con determinadas soluciones y las células pueden ser nuevamente utilizadas.

Procesos de Biosorción

- En los procesos de biosorción se requieren altas concentraciones de células.
- Una forma de aumentar la densidad de la población bacteriana es inmovilizándola en una matriz, inicialmente y luego haciéndola crecer en ella; de este modo se alcanzan altas densidades bacterianas por un lado y por otro al rellenar una columna con esta matriz precolonizada se puede obtener un adecuado proceso de biosorción en columnas.
- La inmovilización de células en estructuras sólidas crea un material de medida correcta, fuerza mecánica, rigidez y porosidad, necesaria para usar en columnas.

Matriz con células inmovilizadas



Procesos de Biosorción

- La inmovilización puede también producir bolitas o gránulos que pueden ser separadas de los iones metálicos, reactivadas y reusadas en una forma similar a una resina de intercambio iónico o carbón activado.
- Así la separación posterior de las células de la solución tratada se ve favorecida en estas condiciones.

Procesos de Biosorción

- Otro tema importante en la economía de estos procesos es contar con medios de cultivos baratos para el desarrollo de los microorganismos.
- Para el cultivo de bacterias y hongos se pueden utilizar desechos de la agroindustria,
- Las algas se pueden cosechar desde lagos o cultivar en estanques bien iluminados.

Procesos de Biosorción

- En el último tiempo se están utilizando también hojas de plantas superiores como hojas de lechuga y hojas del maíz secas, como bioadsorventes de iones metálicos.
- Otros biosorbentes que han sido descritos en el último tiempo son lodos provenientes de tratamientos de aguas servidas, tanto de plantas de lodos activados como de plantas de digestión anaeróbica.

Procesos de bioremediación

- Compuestos orgánicos: Biodegradados
- Los iones metálicos fueron inicialmente removidos desde el suelo y por lo tanto se debe esperar que sean precipitados o guardados en una forma estable en el tiempo.

BIODEGRADACIÓN DE ALGUNOS REACTIVOS ORGÁNICOS DESDE EFLUENTES DE PROCESOS MINEROS.

Problemática ambiental

- Los reactivos de flotación del tipo alquilxantato utilizados como colectores para minerales sulfurados y algunas aminas como dodecilamina, eter diamina y oleato de sodio utilizados en la flotación de minerales de hierro, pueden pasar en parte a contaminar los efluentes del proceso.
- Se ha demostrado que estos reactivos son tóxicos para la vida acuática, además que pueden también afectar el proceso cuando las soluciones son recicladas. El tratamiento de estas soluciones ha llegado a ser en la actualidad un desafío en el tratamiento de aguas servidas.

BIODEGRADACIÓN DE ALGUNOS REACTIVOS ORGÁNICOS DESDE EFLUENTES DE PROCESOS MINEROS

- El microorganismo utilizado es la bacteria *Bacillus polymyxa*, una bacteria del suelo asociada a ciertos depósitos minerales, y se creció en un medio conteniendo 2% de sacarosa.
- Se realizaron estudios de crecimiento de este *Bacillus* en presencia de 50, 100 y 200 ppm de los distintos reactivos de flotación. Por otro lado se estudió la mejor alternativa para la biodegradación de estos reactivos: usando células durante el crecimiento en sacarosa, las células mismas, los metabolitos que producen las células y un cultivo activo del *Bacillus*.

BIODEGRADACIÓN DE ALGUNOS REACTIVOS ORGÁNICOS DESDE EFLUENTES DE PROCESOS MINEROS

- Se demostró que los metabolitos producidos son fundamentalmente proteínas y carbohidratos.
- Los resultados indican que para el isopropilxantato el cultivo activo y los metabolitos producidos durante el crecimiento degradan más rápidamente el colector, demorando entre 5 y 20 horas.
- El oleato de sodio fue el más lento en biodegradarse tomándose entre 30 y 50 horas en ser transformado.

BIODEGRADACIÓN DE ALGUNOS REACTIVOS ORGÁNICOS DESDE EFLUENTES DE PROCESOS MINEROS

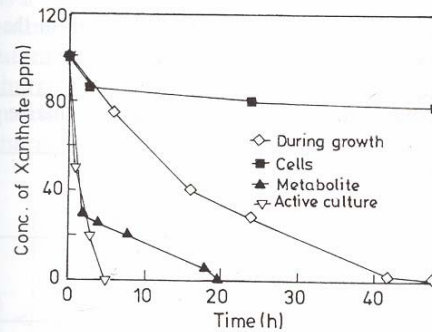


Figure 1. Biodegradation of sodium isopropylxanthate as a function of time

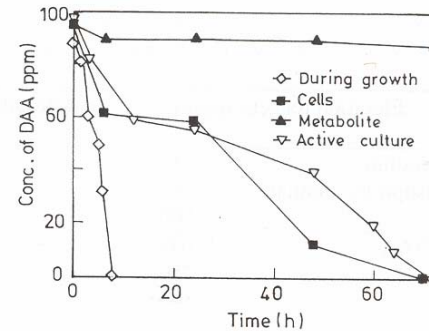


Figure 2. Biodegradation of DAA as a function of time

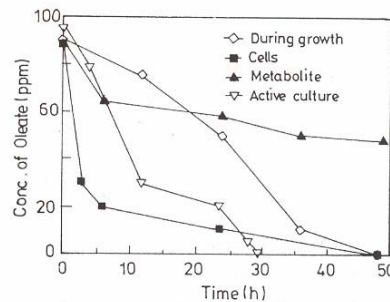


Figure 3. Biodegradation of sodium oleate as a function of time

BIODEGRADACIÓN DE CIANURO

- Problemática ambiental
- Cianuro es originado desde industrias relacionadas con platinado y con la minería. El oro es extraído usualmente desde minerales o concentrados por disolución en soluciones de cianuro. Una parte de las aguas resultantes de estos procesos contienen cianuro libre o complejos de cianuro con iones metálicos, disociables en ácidos débiles (Cu, Zn) o complejos estables (ferroso y férrico). Esto llega a ser un problema serio debido a la alta toxicidad de cianuro, ya que es un inhibidor metabólico de la enzima respiratoria citocromo oxidasa.

BIODEGRADACIÓN DE CIANURO

- Las soluciones conteniendo cianuro se pueden tratar mediante métodos químicos que a menudo son caros y no siempre eficientes (oxidación-cloración, oxidación por agua oxigenada, etc.)
- Se utilizan dos cepas de bacterias aisladas desde desechos líquidos y sólidos de una planta de tratamiento de minerales de oro. Las cepas serían especies de *Pseudomonas* y *Burkholderia*. Normalmente estas cepas se crecen en glucosa, pero debido a su alto precio, se ha reemplazado por suero de leche y por malta un desecho del lavado de equipos de fermentación en la industria cervecera. .

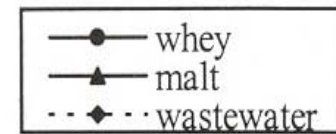
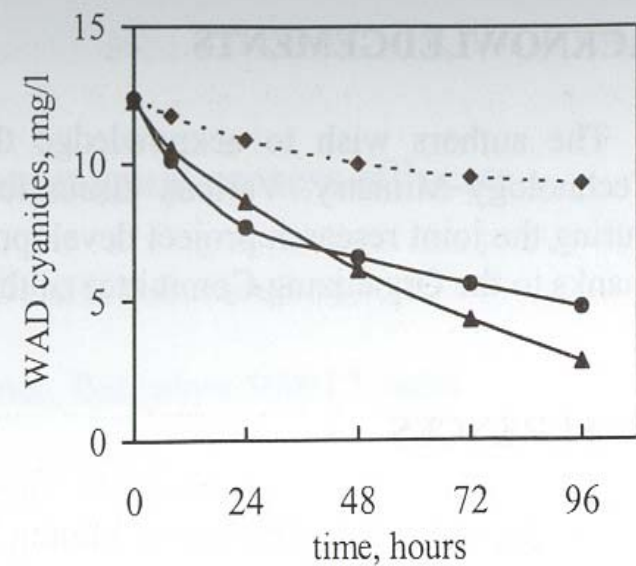
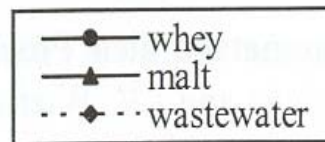
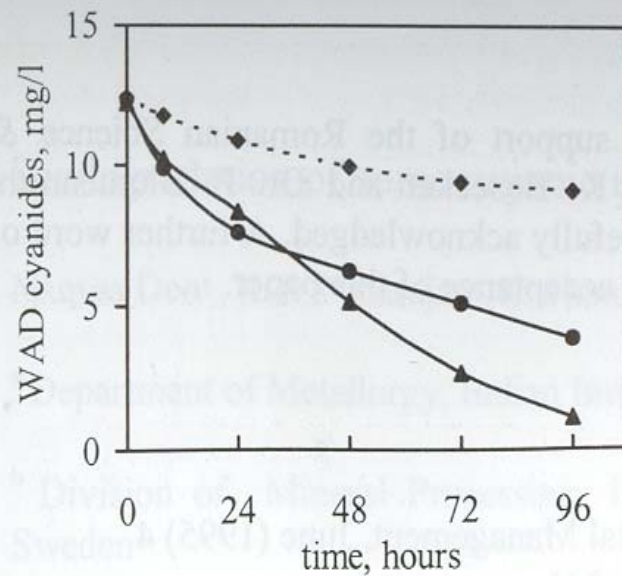
BIODEGRADACIÓN DE CIANURO

- Se obtuvo un máximo crecimiento para ambas cepas con 2 y 5% de ambos sustratos (adicionados con otros nutrientes excepto nitrógeno). La degradación de cianuro fue mayor para ambas cepas utilizando malta como medio nutritivo. La degradación alcanzó a 70-91% con una cepa y 60-78% con la otra.

BIODEGRADACIÓN DE CIANURO

- La degradación de cianuro puede no haber sido mayor probablemente debido a la presencia de complejos de cianuro estables o a la presencia de tiocianatos. El mecanismo planteado para este proceso sería el siguiente:
- $\text{HCN} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOONH}_4 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{NH}_3$
- Las bacterias utilizarían el amoníaco como fuente de nitrógeno.

BIODEGRADACIÓN DE CIANURO



BIOREMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON PETROLEO

Problemática ambiental

- Los hidrocarburos constitutentes del petroleo presentan enlaces, radicales o estructuras que no son comunes en la nateraleza, por lo que su acumulación en un ambiente ajeno a su origen, suelo o sistema acuoso, provocará contaminación ambiental, inhibiendo el desarrollo normal de los organismos que alli se desarrollan. Fenol es un ejemplo de estos compuestos.
- Los microorganismos más adecuados para su degradación son aquellos que pueden ser aislados desde los sitios contaminados con petroleo y que muestran capacidad de degradarlo.

BIOREMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON PETROLEO

Muestras de ambientes contaminados (cel/g o ml muestra)

Suelos contaminados con
desechos de hidrocarburos 3.8×10^7 - 2.5×10^9

Barros contaminados con
desechos de hidrocarburos 7.5×10^6 - 4.5×10^7

Aguas servidas de industria
de petroleo contaminada con
compuestos fenólicos 7.2×10^7 - 6.6×10^8 (fenoles)

BIOREMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON PETROLEO

- Se aislaron los siguientes tipos de bacterias capaces de degradar hidrocarburos: Bacillus, Pseudomonas, Micrococcus, Arthrobacter, Mycobacterium y Corynebacterium
- Para degradar fenol se aislaron varias especies de Pseudomonas.

BIOREMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON PETROLEO

- El contenido inicial de desechos de petroleo en muestras de suelos fue entre 3-11%; en muestras de barro: 29.6-52.1% y el contenido de fenol en muestras de aguas fue 4-4.5 mg/l.
- Utilizando un cultivo mixto de estas cepas se obtuvo entre 67.9 y 72.2% de degradación de los hidrocarburos contenidos en el suelo, incubando a 28°C por 7 a 10 días. Para las muestras provenientes de los barro, la eficiencia de degradación fue mucho menor debido a la alta concentración de los contaminantes. El fenol fue degradado en un 99.9% utilizando las cepas adaptadas de *Pseudomonas*.

BIOREMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON PETROLEO

- El mecanismo planteado para esta degradación es la oxidación en presencia de oxígeno de los compuestos hidrocarbonados, los que son utilizados como fuente de energía por los microorganismos para su desarrollo.

REDUCCIÓN ANAERÓBICA DE SULFATOS

Problemática ambiental

- Numerosas soluciones (aguas ácidas de minas y soluciones de procesos de minerales sulfurados) presentan altos contenidos de sulfato, que se encuentran acompañadas de también altas concentraciones de iones metálicos.
- Si estas aguas no son tratadas pueden llegar a lagos donde podría producirse espontáneamente la generación de ácido sulfhídrico, este compuesto se produce por reducción bacteriana de sulfato; el ácido sulfhídrico es de gran toxicidad para todos los animales, ya que inhibe la respiración celular.

REDUCCIÓN ANAERÓBICA DE SULFATOS

- Existen numerosas bacterias capaces de realizar la reducción de sulfatos a ácido sulfhídrico, entre ellas existen bacterias que requieren lactato para su desarrollo o alguna otra fuente de carbono, pero no glucosa. Las más conocidas son especies de *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*, *Desulfococcus*, etc. Algunas especies son autotrofas, no requiriendo una fuente de carbono, pero si hidrógeno como fuente de energía.

REDUCCIÓN ANAERÓBICA DE SULFATOS

- Estas bacterias pueden encontrarse en suelos, aguas termales sulfuradas, aguas de minas provenientes de depositos de sulfuros, aguas frescas, lechos de mar y oceanos. En general estas bacterias se desarrollan a pH alrededor de 7 a 7.8. El ácido sulfhídrico producido puede ser también inhibidor para ellas (0.085 mg/l).

REDUCCIÓN ANAERÓBICA DE SULFATOS

- Las reacciones involucradas utilizando lactato sería:
- $$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na} + \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$$
- El ácido sulfhídrico se puede precipitar posteriormente con los mismos iones metálicos contenidos en la solución, según la siguiente ecuación:
- $$\text{H}_2\text{S} + \text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{FeS} + 2\text{H}^+$$

REDUCCIÓN ANAERÓBICA DE SULFATOS

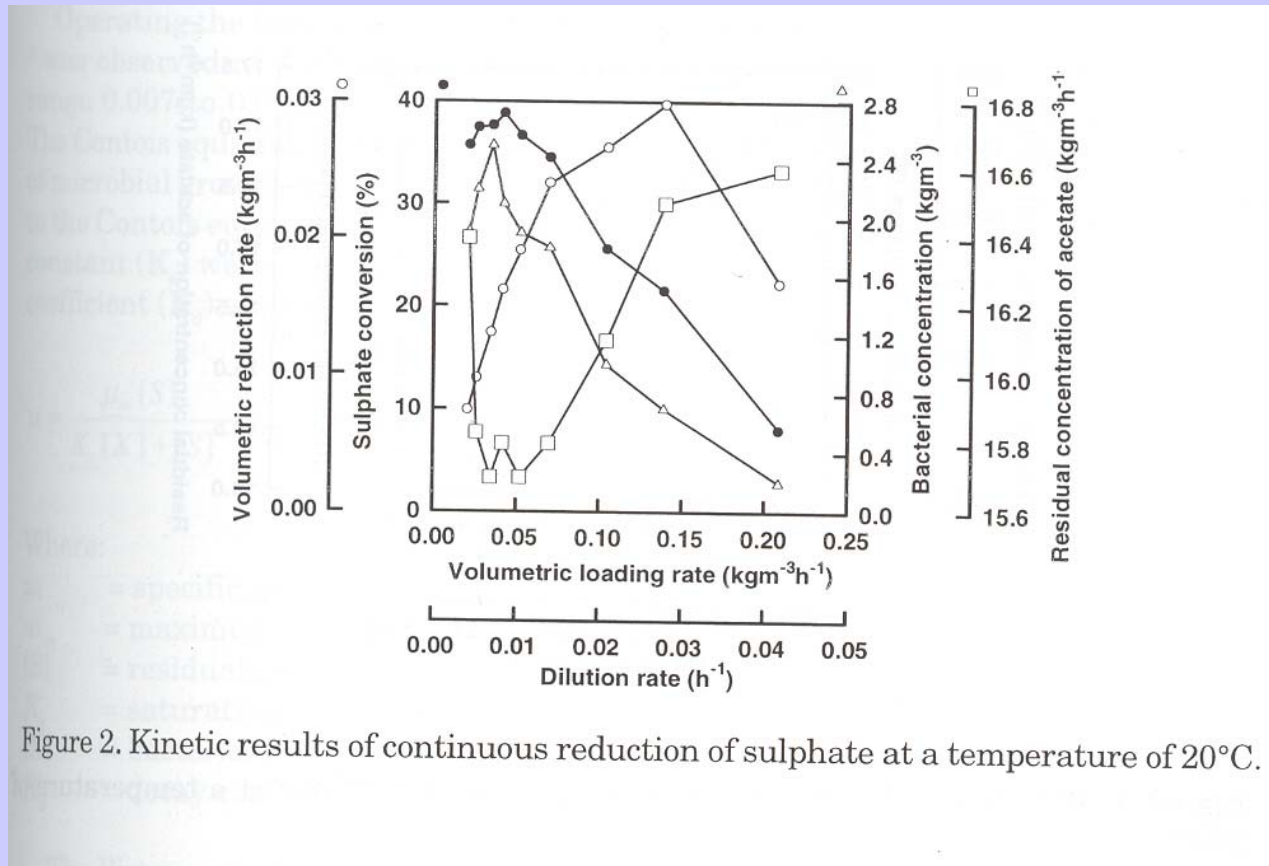


Figure 2. Kinetic results of continuous reduction of sulphate at a temperature of 20°C.

BIOSORCIÓN DE IONES (Cobre)

Problemática ambiental

- Los procesos industriales y en particular los procesos metalúrgicos generan soluciones con un cierto contenido en metales pesados (RILes), que en general pueden ser tóxicos para los organismos vivos.
- Existen una serie de procesos químicos que se han ideado con el objeto de removerlos desde el RIL: precipitación química, intercambio iónico, extracción por solventes, osmosis reversa, electroobtención, cementación, etc.
- Algunos de estos procesos no logran bajar las concentraciones del metal del RIL a los niveles requeridos por la norma, otros que si lo logran son muy caros.

BIOSORCIÓN DE IONES (Cobre)

- Actualmente se han desarrollado nuevos procesos que se basan en la capacidad de algunos microorganismos de adsorber iones a su superficie mediante mecanismos de intercambio iónico, complejación, quelación y microprecipitación. Debido a que son los polímeros extracelulares los que participan en estos procesos no es necesario que los microorganismos se encuentren vivos y el proceso ocurre hasta alcanzar un equilibrio entre la cantidad del ión adsorbido y la que queda en solución. Estos procesos presentan buen rendimiento, son económicos, son no contaminantes y reutilizables.

BIOSORCIÓN DE IONES (Cobre)

- Se presenta como ejemplo un proceso de biosorción de iones cobre con una especie de *Bacillus* inmovilizada en anillos Rashig, los cuales fueron colocados en una columna de PVC.
- La columna se alimentó con un RIL que contenía 0.56 mg/l de cobre en solución. La especie de *Bacillus* proveniente de muestras ambientales que tiene la capacidad de formar agregados y biopelículas, se cultivó previamente en frascos agitados y aireados en un medio conteniendo glucosa y sales como nutrientes. Una vez obtenida la biomasa se contactó con los anillos y luego se relleno la columna con ellos. De acuerdo a los resultados obtenidos la mayor parte del Cobre quedo adherido a la biomasa, el sistema puede ser utilizado varias veces, disminuyendo si su porcentaje de absorbancia en la medida en que se reusan las células.

BIOSORCIÓN DE IONES (Cobre)

- De acuerdo a los resultados obtenidos la mayor parte del Cobre quedó adherido a la biomasa, el sistema puede ser utilizado varias veces, disminuyendo si su porcentaje de absorbancia en la medida en que se reusan las células.

BIOSORCIÓN DE IONES (Cobre)

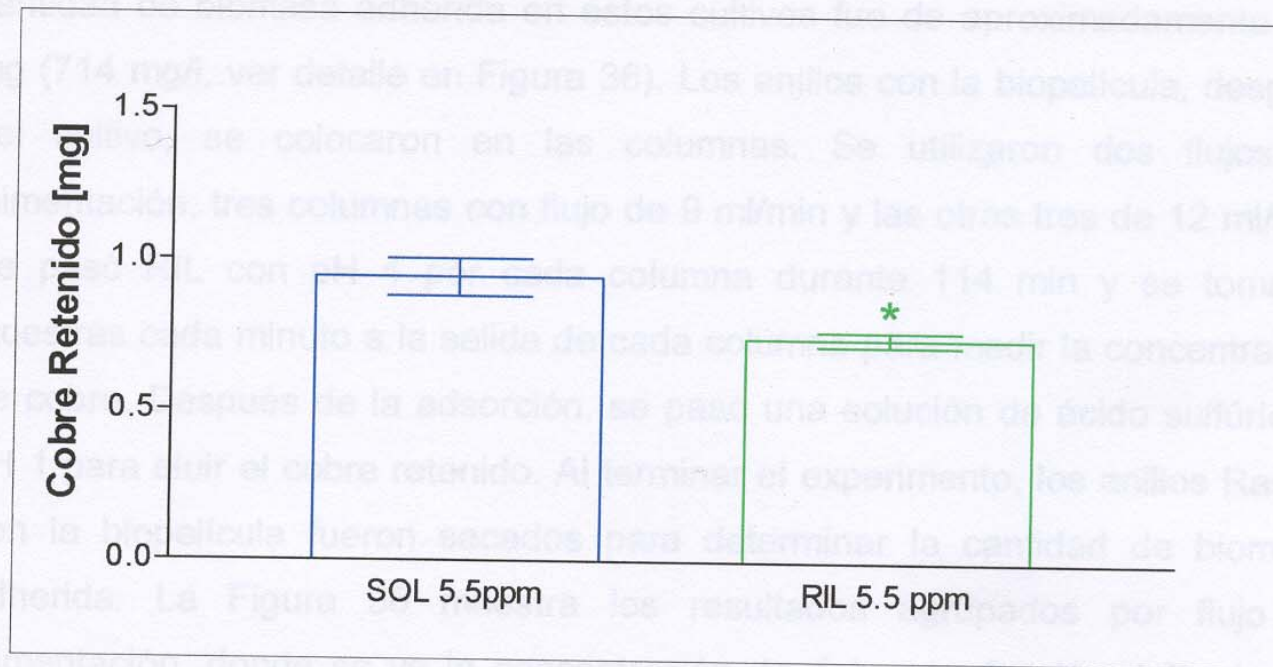


Figura 35: Cantidad promedio de cobre, proveniente de la solución y del RIL tratados, retenido en las columnas. Test de t no paramétrico de dos colas, * $p < 0,05$