

TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CONTENIENDO ANTIMONIO

IVÁN MORENO ANDRADE, JESÚS RAMÍREZ PATIÑO,
JAIME PÉREZ TREVILLA Y JULIÁN CARRILLO REYES

El antimonio (Sb) es un metaloide que naturalmente se puede encontrar asociado con sulfuros en yacimientos hidrotermales, en sedimentos o incorporado con otros minerales en el suelo. Su símbolo químico deriva del latín *stibium*, que significa "banco de arena gris brillante", que es el mineral en el cual se encuentra comúnmente. Actualmente, es muy utilizado industrialmente en la manufactura de retardantes de fuego, municiones, aleaciones, baterías (como las de auto), pigmentos, dispositivos semiconductores, detectores infrarrojos y diodos. En la minería mundial es el noveno metal más explotado. Hoy en día, México es el décimo productor de Sb en el mundo, aunque históricamente, en la década de los cincuenta, fue el segundo. Existen varios yacimientos de antimonio en el país: San Luis Potosí, Zacatecas, Guanajuato, Sonora y Querétaro, y aunque las estadísticas fluctúan continuamente, al año se exportan entre 600 y 800 toneladas, principalmente a China y Estados Unidos. La estibina es la principal mena del Sb, la cual es muy quebradiza y puede convertirse en un polvo fino con más rapidez que las demás rocas, lo que provoca su liberación al ambiente, ya sea en el aire o en el agua. Sin embargo, son muy pocos los estudios acerca de la presencia de antimonio en el aire y cuerpos de agua aledaños a lugares de explotación de antimonio.

El Sb comparte muchas características químicas y toxicológicas con el arsénico. Se ha reportado que la exposición al antimonio afecta la función cardiaca (arritmias cardiacas) y renal, provoca lesiones en la piel y trastornos neurológicos. A pesar de que este metaloide es tóxico por inhalación e ingestión y que ha mostrado ser carcinogénico, sus mecanismos de transformación y su toxicidad no son claros. Proyecciones a futuro estiman un incremento en la aplicación, explotación y el riesgo de contaminación por antimonio en cuerpos de agua por las descargas derivadas de actividades antropogénicas.

El metaloide está presente en residuos industriales o en aguas contaminadas, principalmente en dos estados de oxidación: antimonato (SbV) y antimonito (SbIII), siendo este último mucho más tóxico. Por ejemplo, para el caso de SbIII, se han realizado estudios para encontrar las concentraciones letales medias o CL_{50} (las cuales indican qué concentración de una

sustancia puede esperarse que produzca la muerte de 50% de los organismos experimentales expuestos a dicha sustancia durante un periodo determinado). Para el caso de pulgas de agua (*Simocephalus mixtus*) y de embriones de peces Medaka japonés (*Oryzias latipes*), los valores fueron de 4.9 y 261 mg/L, respectivamente, después de 24 h de exposición (Nam *et al.*, 2009).

Debido a sus efectos genotóxicos, desde 1976 y 1979, la Unión Europea y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, respectivamente, lo han considerado como un contaminante prioritario, estableciendo un nivel máximo en agua de tan sólo 5 y 6 $\mu\text{g/L}$ (US-EPA, 2009; EU, 1998). Para darnos una idea, para el arsénico, estos países han establecido niveles de 10 $\mu\text{g/L}$, lo que indica que el antimonio puede tener mayores efectos adversos. En México, el antimonio en el agua potable aún no está regulado.

Todo lo anterior muestra que es necesario extender los estudios relacionados a la comprensión de los procesos de transformación o eliminación del antimonio en ambientes contaminados, ya sea para minimizar los efectos tóxicos de su presencia, incluso, eliminarlo completamente. En la Unidad Académica Juriquilla del Instituto de Ingeniería de la UNAM, hemos trabajado desde hace cinco años en proyectos relacionados con la toxicidad y con el entendimiento de los procesos de reducción biológica del Sb. En este tópico, hemos colaborado con la Universidad de Arizona, con la financiación del Consorcio Arizona-México para Ambientes Áridos (Cazmex) y en proyectos PAPIIT. En particular, se han abordado tres ejes en el tema: i) Presencia de Sb en muestras ambientales, ii) Estudios de toxicidad del antimonio en distintos ambientes y iii) Estudios de la Reducción biológica del antimonio.

Presencia de antimonio en suelos cercanos a minas en Querétaro

Se realizó un muestreo de suelo en la Sierra Gorda de Querétaro, en sitios cercanos a una mina activa y sus alrededores (Figura 1), así como en cuerpos de agua de una comunidad cercana (aproximadamente a 2 Km de la mina). Las muestras de suelo se tomaron hasta 20 cm de profundidad. Los resultados muestran que la zona de extracción del metaloide, es el que presentó mayor concentración (230.6 mg/kg), esta concentración disminuyó al alejarse de la mina, teniendo una concentración de 0.25 ± 12.02 mg/kg a 1 Km de ésta, mientras que, en el cuerpo de agua de la comunidad cercana no se detectó Sb. Esto concuerda con los resultados de Wang y colaboradores quienes tomaron muestras en sitios alrededor

de la mina más grande del mundo, ubicada en la provincia de Hunan, China. La concentración de Sb en el suelo decreció mientras aumentaba la distancia hacia la mina, de 7315.7 a 57.1 mg/kg (Wang, *et al.*, 2011). Casiot y colaboradores en 2007, determinaron la movilidad del antimonio y arsénico en un arroyo que drena una mina abandonada, la concentración máxima en suelo fue de 500 mg/kg (Casiot, *et al.*, 2007). La cantidad de antimonio en el suelo de la mina de Querétaro es mucho menor que en estos sitios. Estos resultados son importantes desde el punto de vista de la toxicidad, ya que, si bien la concentración de Sb disminuye con el aumento de la distancia a la zona minera, está presente en concentraciones que pueden provocar problemas ambientales. Esto es importante, ya que la comunidad que se encuentra a un par de kilómetros de la mina (alrededor de 600 habitantes) están en contacto con este metaloide, inclusive, usan las rocas de antimonio para la construcción de sus viviendas. Esto puede presentar un problema de salud, pues no se sabe a qué concentración se está exponiendo la población o si presentan síntomas derivados de esta prolongada exposición.



Figura 1. Muestreo de suelo cercano a una mina de Antimonio

Toxicidad del antimonio sobre microorganismos en varios ambientes

Dentro de los pocos estudios acerca de la toxicidad del Sb, como se mencionó anteriormente, se ha buscado el efecto sobre algunos organismos indicadores como peces y artrópodos, sin embargo, no existen reportes claros de la toxicidad que podría tener la presencia del Sb al llegar a sistemas de tratamiento de aguas residuales (tanto aerobios como anaerobios), por lo anterior, se buscó evaluar la toxicidad de SbV y SbII, a diferentes concentraciones, sobre cultivos microbianos en ambientes aerobios (en la cepa pura *Allivibrio fisheri*, empleada en ensayo estandarizado Microtox y en cultivos mixtos de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales) y anaerobios (sobre la producción de microorganismos productores de hidrógeno y metano). Los resultados demostraron que independientemente del ambiente y los microorganismos evaluados, la especie SbIII es mucho más tóxica que el SbV.

Para el caso de los ensayos de Microtox (*A. fisheri*) se demostró que el SbIII tiene una Concentración Efectiva para inhibir 50% de la población (CE_{50}) de microorganismos de 43.86 ± 8.24 (mg/L) en una exposición de 30 min. En los microorganismos de una planta de tratamiento aerobia municipal, la inhibición de la tasa específica de consumo de oxígeno (TECO) reveló que 50 mg/L de SbV causó la inhibición de los microorganismos (CE_{50}) (figura 2B), mientras el SbIII lo lograba a sólo 0.03 mg/L (figura 2A).

En ambientes anaerobios, se demostró que la tasa de producción específica de hidrógeno en un proceso de fermentación oscura era reducida por la presencia de Sb, mostrando una CE_{50} de 72.5 y 13.1 mg/L de SbV y SbIII, respectivamente. Para el caso de una comunidad metanogénica de una planta de tratamiento, los valores de CE_{50} fueron de 182.7 y 11.4 mg/L para SbV y SbIII, respectivamente. Lo anterior demuestra que los microorganismos anaerobios presentan una menor inhibición con respecto a los aerobios. Esta tolerancia al SbV hace posible plantear procesos de reducción anaerobia para la transformación biológica de SbV a SbIII con el fin de proponer posibles procesos de recuperación de antimonio.

Reducción biológica del antimonio

Debido a que el SbIII es poco soluble en agua, al realizar una reducción biológica de SbV (soluble en mayor medida) a SbIII, es posible obtener su precipitación y la recuperación del mismo.

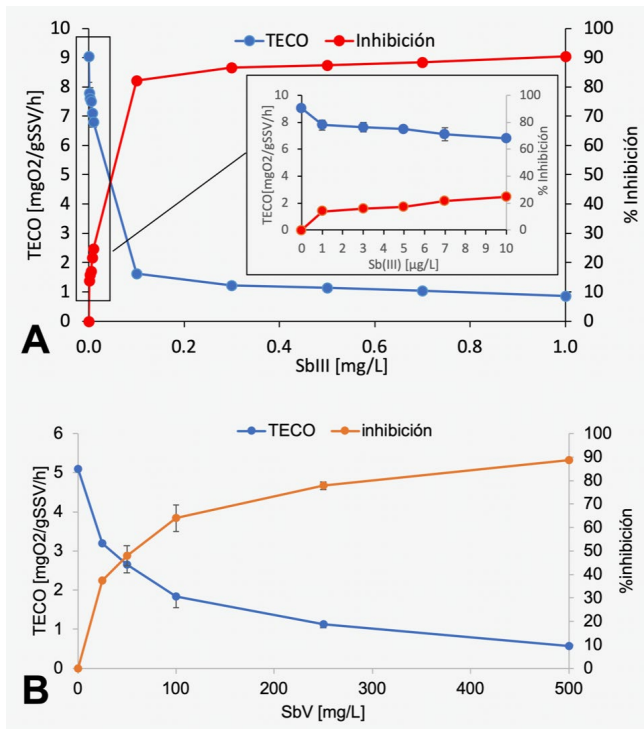


Figura 2. Porcentaje de inhibición y TECO de los microorganismos aerobios a diferentes concentraciones de A) SbV y B) SbIII

Para entender como actúan las comunidades microbianas en esta reducción biológica, realizamos estudios con inóculos provenientes de varias plantas de tratamiento y sedimentos anaerobios identificando distintas rutas de transformación del Sb, y la correlación de las mismas con los microorganismos presentes obtenidos por medio de análisis metagenómicos. De los inóculos evaluados, aquellos provenientes de reactores anaerobios demostraron la capacidad de reducción de SbV de 85 a 100% en periodos entre 5 y 60 días. En algunos inóculos no sólo se observó una reducción, sino también, una disminución en la concentración total de Sb soluble, lo que sugiere la precipitación de SbIII. El análisis metagenómico reveló una alta variabilidad en la composición de las comunidades microbianas en los diferentes inóculos evaluados. Aunque no se observó una clara correlación en términos de transformación y remoción de Sb, los resultados sugirieron que el aumento en la presencia de la clase Bacilliales está relacionado con la transformación de SbV en Sb III, pero no con la remoción total de Sb.

La reducción de SbV a SbIII con mediación biológica se lleva a cabo en condiciones anaerobias por dos vías extracelulares, desasimilatoria y al reaccionar con H₂S disuelto en sistemas de sulfato reducción. Los reactores anaerobios de flujo ascendente con lecho empacado se han utilizado exitosamente para la biotransformación de metales presentes en aguas residuales así como para la formación y recuperación de precipitados. Por lo anterior, hemos trabajado en determinar la eliminación Sb total en agua residual sintética (con una concentración de 5 mg/L) de SbV, por vías desasimilatoria y sulfato reductora, por medio de la operación de reactores anaerobios de flujo ascendente con lecho empacado (Figura 3). Los reactores fueron inoculados con lodo de un sedimentador secundario de un sistema de lodos activado y operados 44 días en un sistema discontinuo secuencial por lotes, con una duración de 48 horas por lote.



Figura 3. Reactores piloto usado en los experimentos de reducción biológica

El porcentaje promedio de eliminación de Sb total para el reactor desasimilatorio fue de 28%, mientras que en el proceso de sulfato reducción se logró una remoción de 59%. Al término del experimento se realizó un análisis de difracción de rayos X para determinar las especies cristalinas presentes en las muestras recolectadas en la purga, encontrándose la formación de valentinita en el reactor desasimilatorio, mientras que en el reactor de sulfato reducción se encontró estruvita, valentinita y quermesita (minerales compuestos de Sb), siendo esta última, un resultado de la oxidación sufrida de la estibina formada en el interior del reactor al exponerse a condiciones ambientales. De igual manera, se realizó un análisis filogenético al final del experimento

de la comunidad microbiana presente en el empaque y la biomasa suspendida, donde en ambos reactores se reportó la aparición de los géneros *Geobacter* y *Pseudomonas* en baja proporción, los cuales han sido asociados a la reducción desasimilatoria (Figura 4). En el reactor de sulfato reducción se reportó mayor abundancia de organismos sulfato reductores, mientras que en el reactor desasimilatorio, el género *Dysgonomonas*, presentó mayor abundancia, por lo que este género podría llevar a cabo un papel clave en la transformación del metaloide; sin embargo, se requieren más estudios para determinar el rol del microorganismo en la eliminación de Sb.

Conclusiones

Esta línea de investigación ha generado conocimiento innovador asociado a la reducción biológica de Sb en sistemas anaerobios, y es de los pocos estudios donde se correlaciona este proceso con la identificación de microorganismos. Con La colaboración de académicos del Instituto se ha podido hacer posible el correcto análisis desde el punto de vista analítico, de proceso y microbiológico, con lo cual se potencializan los resultados obtenidos en el tema.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero de DGAPA-UNAM a través del proyecto PAPIIT IN105220. |

Referencias

Casiot, C.; Ujevic, M.; Muñoz, M.; Seidel, J. y Elbaz-Poulichet, F. Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France) (2007). *Applied Geochemistry*, 788-798.

EU. 1998. EU Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. Adopted by the Council, on 3 November 1998.

Nam, S. H.; Yang, C-Y. y Y-J. Effects of antimony on aquatic organisms (Larva and embryo of *Oryzias latipes*, *Moina macrocopa*, *Simocephalus mixtus*, and *Pseudokirchneriella subcapitata*) (2009). *Chemosphere*, 75:889-893.

US-EPA. National Primary Drinking Water Regulations. 2009. US EPA, Washington, DC.

Wang, X.; He, M.; Xi, J. y Lu, X. Antimony distribution and mobility in rivers around the world's largest antimony mine of Xikuangshan, Hunan Province, China. *Microchemical Journal*, 2011. 4-11.

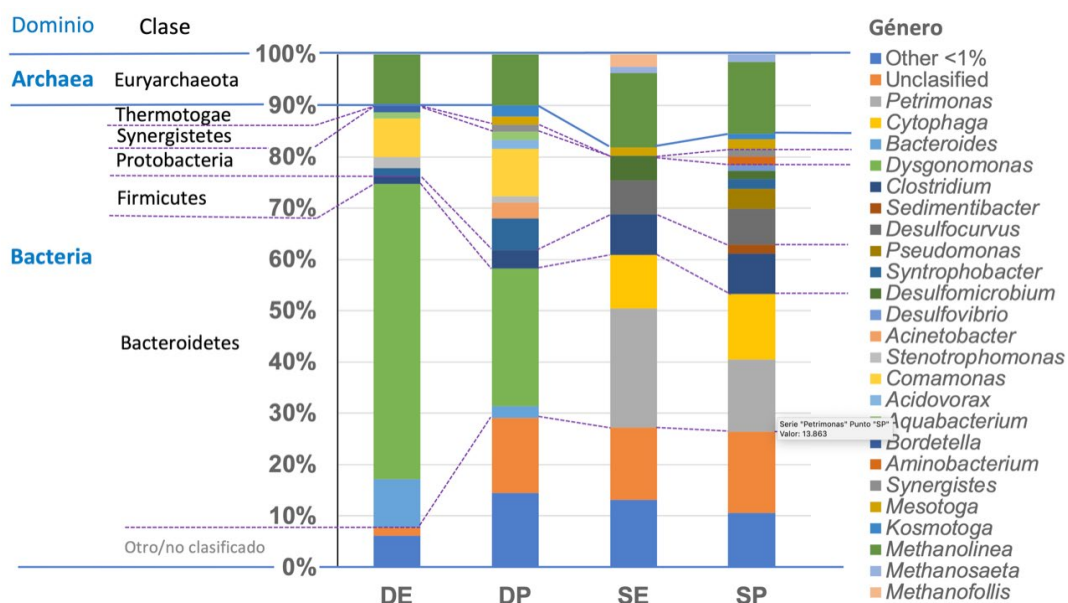


Figura 4. Caracterización microbiana de los reactores para la reducción biológica de antimonio. DE: Reactor desasimilatorio empaque; DP: Desasimilatorio purga (efluente del reactor); SE: Sulfato reducción empaque; SP: Sulfato reducción purga