

Este artículo puede ser usado únicamente para uso personal o académico. Cualquier otro uso requiere permiso del autor o editor.

El siguiente artículo fue publicado en *Acta Química Mexicana*, 2(4), 62-70 (2011); y lo puede consultar en

<http://www.actaquimicamexicana.uadec.mx>

INMOVILIZACIÓN DE UN MEDIADOR REDOX EN CARBÓN ACTIVADO Y SU APLICACIÓN EN LA REDUCCIÓN BIOLÓGICA DE COLORANTES AZO

Francisco J. Cervantes^{1*}, Karla M. Ceballos Valenzuela², Hiram A. Alatorre Ochoa²,
Fabiola Sánchez Díaz², Elías Razo Flores¹

¹División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4^a. Sección, C. P. 78216, San Luis Potosí, SLP, México.

²Departamento de Ciencias del Agua y del Medio Ambiente, Instituto Tecnológico de Sonora, 5 de Febrero 818 Sur, Cd. Obregón, Sonora, 85000 México. *Correo electrónico: fjcervantes@ipicyt.edu.mx.

RESUMEN

El presente estudio reporta por primera vez la inmovilización de un catalizador con capacidad para transferir electrones (mediador redox) en carbón activado (CA). El CA granular estudiado presentó una gran capacidad de adsorción del mediador redox antraquinona-2,6-disulfonato (AQDS), logrando una adsorción máxima de 1500 mg AQDS/g CA. La AQDS inmovilizada se probó como catalizador en procesos de decoloración de diferentes compuestos azo tanto en cultivo en lote como en reactores anaerobios de flujo ascendente (UASB). En cultivos en lote, la AQDS inmovilizada aumentó 2.4 veces la tasa de decoloración del compuesto azul directo 71 (AD71) con respecto al control sin AQDS. Además, el reactor UASB operado en presencia de AQDS inmovilizada presentó una mayor eficiencia de decoloración de diferentes colorantes azo, incluyendo AD71, anaranjado de metilo (AM) y negro ericromo (NE). La eficiencia de decoloración en el reactor UASB operado sin AQDS fue de 76.5%, 70.1% y 80.3% para los colorantes AD71, AM y NE, respectivamente; mientras que en el reactor UASB en el que se inmovilizó la AQDS en CA, las eficiencias de decoloración fueron de 86.7%, 81.4% y 86.7%, respectivamente, para los mismos colorantes. No se detectó desprendimiento de la AQDS durante los procesos de decoloración indicando que la inmovilización de la AQDS en CA es robusta. Los resultados indican que la aplicación de mediadores redox inmovilizados en CA en reactores anaerobios permite obtener procesos de decoloración más eficientes y estables con respecto a reactores operados sin catalizador. La información presentada podría ser considerada para acelerar la biodegradación de contaminantes recalcitrantes comúnmente encontrados en efluentes industriales.

Palabras claves: aguas residuales textiles, decoloración, carbón activado, mediador redox

INTRODUCCIÓN

La industria textil representa uno de los sectores industriales más importantes alrededor del mundo debido a la gran demanda de telas y a las implicaciones económicas de su producción. Se estima que la manufactura de telas a nivel mundial es de más de un millón de toneladas anuales, de las cuales el principal exportador es el continente asiático, seguido por Europa y Norte América (Dos Santos, 2005).

Durante el teñido de las telas se consume una gran cantidad de agua, por lo que se generan volúmenes importantes de aguas residuales del sector textil. Además, muchos de los colorantes empleados durante el proceso de tinción de telas tienen una pobre fijación en las mismas, por lo que terminan en los efluentes de este sector industrial (Dos Santos, 2005). Por lo tanto, una de las características de las aguas residuales textiles es su alto contenido de colorantes. Lo anterior, tiene importantes repercusiones en el medio ambiente y la salud pública. En primer lugar, porque la presencia de colorantes en las aguas residuales puede inhibir la fotosíntesis en los cuerpos de agua receptores de estas descargas. Además de repercutir negativamente en los ecosistemas, los colorantes, al acumularse en el ambiente, representan un serio problema de salud debido a que muchos de los empleados en la industria textil, o los subproductos de su degradación, pueden ser carcinogénicos, mutagénicos o bien pueden ocasionar reacciones alérgicas (Chung y Cerniglia, 1992, Chung y Stevens, 1993).

De la gran cantidad de colorantes utilizados en los procesos de tinción, el 70% son de tipo azo, los cuales se caracterizan por tener uno o más enlaces cromóforos ($-N=N-$) en su estructura. Dichos colorantes son sintetizados de tal manera que persistan en el ambiente por largos periodos, por lo que generalmente se consideran recalcitrantes. Bajo condiciones aerobias, los colorantes azo son pobremente degradados debido a que el oxígeno compite con los enlaces $-N=N-$ impidiendo su reducción. Sin embargo, bajo condiciones anaerobias, dichos

colorantes pueden ser reducidos a sus respectivas aminas aromáticas, las cuales son incoloras, por lo que la reducción de los colorantes está directamente relacionada con la desaparición del color (Field y col., 1995).

Existen múltiples reportes que señalan la eficacia de sistemas anaerobios de tratamiento de aguas para llevar a cabo la reducción (decoloración) de los compuestos azo (Razo-Flores y col., 1997; Cervantes y col., 2001; Van der Zee y col., 2001a, Dos Santos y col., 2005). No obstante, muchos de los colorantes utilizados en la industria textil demandan un largo tiempo para obtener su decoloración total (Van der Zee y col., 2001). Al mismo tiempo, existen algunos colorantes azo que debido a su toxicidad y lenta reducción ocasionan el deterioro paulatino de reactores de tratamiento anaerobios o bien su colapso total (Van der Zee y col., 2001a).

Durante la última década, se han aplicado diferentes mediadores de óxido-reducción (redox) para acelerar la transferencia de electrones durante procesos anaerobios de decoloración. Lo anterior, ha permitido reducir considerablemente el tiempo requerido para lograr la reducción de diferentes colorantes azo (Cervantes y col., 2001; Dos Santos y col., 2005). En algunos casos, inclusive, la aplicación de un mediador redox ha permitido la recuperación de la actividad de sistemas anaerobios que fueron colapsados debido a la toxicidad de colorantes azo (Van der Zee y col., 2001a). Gracias a las propiedades catalíticas de diferentes mediadores redox, como antraquinona-2,6-disulfonato (AQDS) y riboflavina, se han obtenido excelentes procesos de decoloración (>90% de decoloración) en sistemas operados en continuo a tiempos de residencia hidráulica (TRH) tan bajo como 2 horas (Cervantes y col., 2001, Dos Santos y col., 2005).

A pesar de la gran ventaja que representa la aplicación de mediadores redox en procesos de decoloración, su empleo a nivel mundial es muy escaso. En efecto, debido a los costos de operación que implica la adición continua de los catalizadores, su demanda en el mercado ha sido muy limitada. Una estrategia que permitiría utilizar los mediadores redox de manera continua y sin necesidad de adicionarlos de manera permanente, es inmovilizándolos en un soporte que permita mantenerlos en los sistemas de tratamiento de aguas. El objetivo de este estudio fue evaluar el impacto del mediador redox AQDS, inmovilizado en un reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB) por medio de carbón activado, en la velocidad de reducción de diferentes colorantes azo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos y materiales

Para este estudio se utilizó carbón activado granular CR1240C, grado industrial, producido a partir de cáscara de coco por medio de un proceso de activación por vapor a alta temperatura. La densidad del carbón activado es de 0.73 g/mL y el tamaño de malla de 12×40. Los colorantes azo estudiados en el presente trabajo fueron: azul directo 71 (AD71), anaranjado de metilo (AM) y negro eriocromo (NE), los cuales fueron adquiridos de la marca Sigma-Aldrich y utilizados sin mayor purificación que la proporcionada por el fabricante. El mediador redox AQDS también fue adquirido de la marca Sigma-Aldrich. Todos los demás reactivos utilizados para la elaboración del medio de cultivo fueron grado reactivo de una de las siguientes marcas: Merck, JT Baker o Sigma-Aldrich.

Inóculo y medio basal

Se empleó como inóculo, tanto en los cultivos en lote como en los reactores en continuo, lodo granular obtenido de un digester anaerobio tipo UASB de una industria cervecera (Ciudad Obregón, Sonora, México). El lodo fue activado y puesto en régimen estacionario antes de los experimentos con los colorantes. Para su activación, el lodo fue puesto en una columna de 1.5 L, la cual fue operada con un TRH de 12 horas y con una carga orgánica de 1 g de demanda química de oxígeno (DQO)/L-d. Se utilizó glucosa como única fuente de energía y se logró una eficiencia mayor al 90% de eliminación de la DQO en régimen estacionario.

El medio basal utilizado para la activación del lodo fue preparado con la siguiente composición (mg/L): NaHCO₃ (2000), NH₄Cl (280), K₂HPO₄ (250), MgSO₄·7H₂O (100), CaCl₂·2H₂O (10) y con 1 ml/L de una solución de micro-nutrientes cuya composición ha sido descrita anteriormente (Cervantes y col. 2000). El pH del medio basal se controló a 7 durante los experimentos. El medio basal utilizado durante los experimentos en lote fue el mismo, con excepción de la cantidad de bicarbonato, la cual fue ajustada a 5 g/L con el fin de controlar el pH (7.2) de las botellas con una atmósfera de N₂/CO₂ (80/20).

Adsorción de AQDS en carbón activado

Para determinar el grado de fijación del AQDS en carbón activado, se realizó una isoterma de adsorción. Se adicionaron cantidades variables de AQDS de una solución concentrada a botellas serológicas de 100 mL conteniendo 50 mg de carbón activado CR1240C en 50 mL de solución amortiguadora de fosfatos (0.1 M, pH 7.0).

Las botellas fueron selladas e incubadas a 30 °C con agitación. Después de 24 h de incubación, se tomaron muestras para determinar la concentración de AQDS en la solución. Las muestras fueron centrifugadas y la medición de AQDS fue llevada a cabo espectrofotométricamente a 340 nm (longitud de onda máxima de la forma oxidada de la AQDS). Posteriormente, el carbón activado conteniendo la AQDS inmovilizada fue lavado con solución amortiguadora hasta eliminar el exceso de AQDS no fijado en el carbón activado y de esta manera fue utilizado en los experimentos posteriores.

Evaluación de las propiedades catalíticas de AQDS inmovilizada en cultivo en lote

Una vez establecida la concentración de AQDS a la cual se logra su adsorción máxima en carbón activado, se llevó a cabo el siguiente experimento para evaluar las propiedades catalíticas de la AQDS inmovilizada en carbón activado. El experimento consistió en evaluar el impacto de AQDS inmovilizado en la reducción del colorante AD71 por un lodo anaerobio granular.

Primeramente, se inmovilizó la AQDS en carbón activado siguiendo el protocolo descrito líneas arriba. Después de 24 h de incubación, se decantaron las botellas y se lavó el carbón activado con una solución amortiguadora de fosfatos (0.1 M pH 7) con el fin de eliminar la AQDS no inmovilizada. Posteriormente se adicionaron 50 mL de medio basal a botellas serológicas de 100 mL a las cuales se les agregó 50 mg de carbón activado en el que se inmovilizó la AQDS previamente. Se inocularon las botellas con lodo anaerobio granular con una cantidad equivalente a 1 g de sólidos suspendidos volátiles (SSV)/L. Una vez inoculadas las botellas, éstas se sellaron con tapones de caucho y sellos de aluminio y se les cambió la atmósfera de cabeza al hacer pasar una mezcla de N₂/CO₂ (80/20) por las mismas durante 5 minutos, con el objetivo de crear condiciones anaerobias en los cultivos. Se agregó glucosa como fuente de energía (1 g DQO/L) y las botellas se pre-incubaron durante 8 horas a 30 °C. Después del periodo de pre-incubación, se adicionó otro pulso de glucosa (1 g DQO/L) y se adicionó el colorante AD71 a partir de una solución concentrada para obtener una concentración final de 0.3 mM. Las incubaciones incluyeron controles a los que no se adicionó carbón activado, otros a los que se adicionó carbón activado sin AQDS inmovilizado y por último, controles estériles conteniendo AQDS inmovilizada en carbón activado. Todos los tratamientos fueron desarrollados por triplicado. Una vez adicionado el colorante se midió la desaparición del color en las botellas a una longitud de onda de 579 nm.

Evaluación de las propiedades catalíticas de AQDS inmovilizada en reactores UASB

Para este experimento se utilizaron reactores tipo UASB de 1.5 L fabricados de vidrio. La inmovilización de la AQDS se llevó a cabo adicionando 75 mL de carbón activado, previamente secado a 120 °C, lo cual representa el 5% del volumen del reactor. Se preparó una solución conteniendo 200 mg/L de AQDS y se hizo recircular por el reactor. Se midió la cantidad de AQDS en el medio, espectrofotométricamente, hasta que la concentración se mantuviera constante. Lo anterior ocurrió en un lapso no mayor a 48 h. Posteriormente, se llevó a cabo un lavado del carbón activado con solución amortiguadora de fosfatos con el fin de eliminar la AQDS no adsorbida. Se inocularon los reactores con lodo anaerobio granular para obtener una concentración aproximada de 30 g SSV/L en cada columna. Los reactores, una vez inoculados, fueron estabilizados bajo las condiciones descritas líneas arriba sin la presencia de ningún colorante. Se estabilizaron 3 reactores: uno conteniendo únicamente lodo granular; otro conteniendo lodo granular y carbón activado; y un tercero conteniendo lodo granular y carbón activado en el cual se inmovilizó la AQDS previamente. Los reactores estabilizados fueron probados para medir su eficacia para llevar a cabo la reducción de diferentes colorantes azo bajo diferentes regímenes hidráulicos. Los colorantes fueron adicionados a una concentración de 100 mg/L. El desempeño de los reactores fue evaluado en función de la eliminación de DQO y de color y de la producción de biogás. La concentración de DQO fue medida por métodos estándares (APHA, 1998). Los colorantes estudiados fueron el AD71, AM y NE, los cuales fueron cuantificados por métodos colorimétricos a la longitud de onda de máxima absorbancia para cada uno de los compuestos: 579 nm, 464 nm y 564 nm, respectivamente.

RESULTADOS

Adsorción de AQDS en carbón activado

La isoterma de adsorción de AQDS en carbón activado se presenta en la Figura 1. En dicha figura se puede apreciar el ajuste que siguió la isoterma a la ecuación de Freundlich, con lo cual se obtuvo una R² = 0.92. La máxima capacidad de adsorción observada fue de aproximadamente 1500 mg AQDS/g Carbón Activado, lo cual indica una muy alta afinidad del carbón activado por la AQDS.

Evaluación de las propiedades catalíticas de AQDS inmovilizada en cultivo en lote

La capacidad catalítica de AQDS inmovilizada en carbón activado fue evaluada en un proceso de decoloración por un lodo anaerobio granular. Los experimentos se desarrollaron en cultivo en lote utilizando el colorante AD71 aplicado en cuatro tratamientos: 1) control estéril conteniendo el colorante y carbón activado en el que previamente se inmovilizó AQDS; 2) cultivo conteniendo solamente lodo anaerobio y colorante; 3) cultivo con lodo anaerobio, carbón activado y colorante; y 4) cultivo con lodo anaerobio, carbón activado con AQDS inmovilizado y colorante. Se midió la desaparición del color a diferentes intervalos de tiempo y se graficó (Figura 2) de acuerdo a una cinética de primer orden, respecto a la absorbancia. La siguiente ecuación describe la cinética de decoloración:

$$\ln [A/A_0] = -K_d \cdot t$$

Donde:

A: Absorbancia medida a intervalos de tiempo distintos.

A₀: Absorbancia inicial.

K_d: Tasa de decoloración (h⁻¹).

t: tiempo (h).

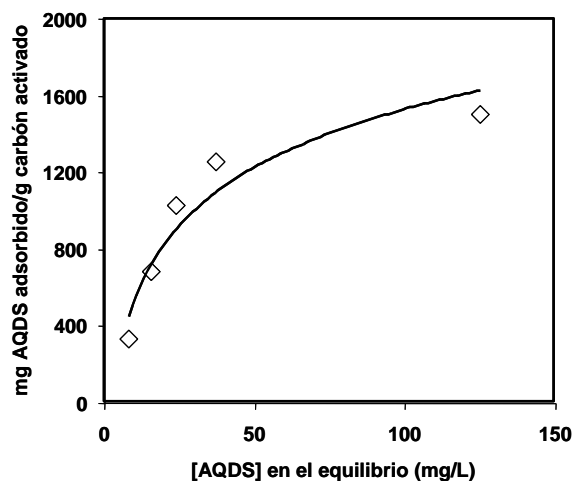


Figura 1. Isotherma de adsorción de antraquinona-2,6-disulfonato (AQDS) en carbón activado. Resultados obtenidos de incubaciones por triplicado.

Como puede observarse en la Figura 2, la adición de carbón activado al cultivo permitió aumentar la tasa de decoloración, respecto al control que contenía solamente lodo anaerobio. Además, la tasa de decoloración se aumentó aún más en presencia de AQDS inmovilizada en carbón activado. El valor de K_d obtenido en el cultivo con solamente lodo anaerobio fue de 0.048 h⁻¹, mientras que en el cultivo adicionado con carbón activado, la K_d aumentó a 0.067 h⁻¹ y en el cultivo con AQDS y carbón activado la K_d obtenida fue de 0.117 h⁻¹. Es decir, la tasa de decoloración aumentó 1.4 veces al adicionar carbón activado y 2.4 veces en presencia de AQDS inmovilizada. No se observó decoloración significativa de AD71 en el control estéril indicando la naturaleza biológica del proceso de decoloración.

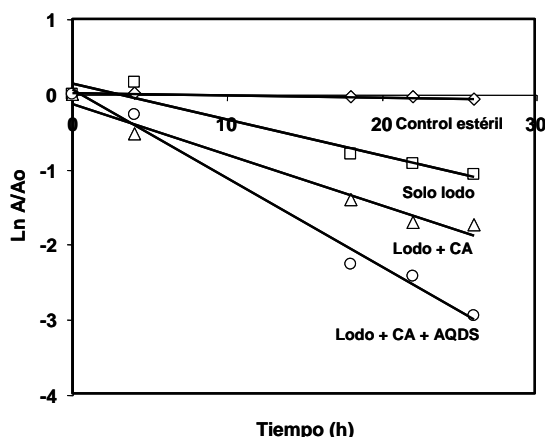


Figura 2. Impacto de carbón activado (CA) y de antraquinona-2,6-disulfonato (AQDS) inmovilizada en CA en la velocidad de decoloración de azul directo 71 (AD71) de acuerdo a una cinética de primer orden. Concentración inicial de colorante 0.3 mM. Resultados obtenidos de incubaciones por triplicado. A, absorbancia a diferentes intervalos de tiempo; A₀, absorbancia inicial. Control estéril conteniendo CA y AQDS en ausencia de lodo.

Evaluación de las propiedades catalíticas de AQDS inmovilizada en reactores UASB

Para evaluar la capacidad catalítica de la AQDS en reactores UASB, primeramente se llevó a cabo la inmovilización del catalizador en carbón activado. Durante las 48 h posteriores a la adición de la AQDS, se llevó a cabo un monitoreo de la concentración de la misma, con el fin de determinar el momento de saturación del carbón activado. Posteriormente, los reactores fueron inoculados con lodo anaerobio granular, el cual fue estabilizado en ausencia de colorantes durante 2 semanas. Durante este periodo se midió la concentración de AQDS en el efluente y se pudo constatar que no hubo un desprendimiento del catalizador. Se estabilizaron 3 reactores: 1) conteniendo solamente lodo; 2) conteniendo lodo y carbón activado; y 3) conteniendo lodo y carbón activado al que previamente se le inmovilizó AQDS.

Una vez estabilizados los reactores, se probó su capacidad para reducir el colorante AD71 bajo diferentes regímenes hidráulicos. La Tabla 1 muestra las eficiencias logradas en cada uno de los reactores en términos de eliminación de DQO y color. Cuando los reactores fueron operados con un TRH de 12 h, no se observó una diferencia significativa en cuanto a la eliminación de DQO. Respecto a la eficiencia de decoloración, la adición de carbón activado no mostró un efecto significativo, mientras que en presencia de AQDS inmovilizada, el aumento en la eficiencia de decoloración fue únicamente de 5 puntos porcentuales.

Tabla 1. Porcentajes de eliminación de DQO y color en reactores anaerobios UASB operados a diferentes regímenes hidráulicos durante la reducción del colorante AD71*

Reactor	Tiempo de Residencia Hidráulico					
	4 h		8 h		12 h	
	DQO	Color	DQO	Color	DQO	Color
Solo lodo	73.7±4.1	76.5±6.5	82.1±2.8	85.1±3.8	85.4±3.1	88.2±4.9
Lodo + CA	75.8±1.9	78.1±8.9	84.4±2.5	91.6±4.2	85.4±2.8	90.8±4.6
Lodo + CA + AQDS	79.8±2.6	86.7±4.6	85.7±1.2	93.9±1.9	86.5±2.4	93.5±2.7

*Colorante adicionado a una concentración de 100 mg/L, utilizando glucosa como fuente de energía en el proceso a una carga de 1 g DQO/L. Los datos proporcionados fueron obtenidos después de al menos 3 semanas de operación en cada régimen hidráulico, en los cuales se logró obtener estado estacionario. DQO, demanda química de oxígeno; UASB, lecho de lodos de flujo ascendente; AD71, azul directo 71; CA, carbón activado; AQDS, antraquinona-2,6-disulfonato.

Al disminuir el TRH en los reactores, se observó un impacto catalítico más pronunciado por parte de la AQDS respecto a la capacidad de eliminación de color. En efecto, cuando los reactores fueron operados a un TRH de 4 h, se obtuvo un incremento de 10 puntos porcentuales en la eficiencia de decoloración del AD71, en el reactor

conteniendo AQDS respecto al control que solamente contenía lodo. Mientras tanto, la adición de carbón activado sin AQDS mostró un ligero aumento en la eficiencia de decoloración. La adición de AQDS al reactor permitió también un ligero aumento en la eficiencia de eliminación de DQO.

El desempeño de los reactores también fue medido durante el tratamiento de otros dos colorantes (AM y NE) a un TRH de 4 h. La Tabla 2 resume los resultados obtenidos con estos dos colorantes. Durante el tratamiento de AM, se observó un aumento en la eliminación de color, de hasta 11 puntos porcentuales, en los reactores adicionados con carbón activado y con carbón activado-AQDS. Lo anterior también se reflejó en una mayor eliminación de DQO en presencia del colorante AM. Por otro lado, durante el tratamiento de NE, también se observó un aumento en la eficiencia de decoloración en la presencia del catalizador AQDS, pero en este caso no se observó un incremento en la eliminación de DQO.

Tabla 2. Porcentajes de eliminación de DQO y color en reactores anaerobios UASB operados a un tiempo de residencia hidráulico de 4 h durante la reducción de los colorantes AM y NE*

Reactor	Desempeño con AM		Desempeño con NE	
	DQO	Color	DQO	Color
Solo lodo	50.3±2.5	70.1±2.7	57.3±3.2	80.3±3.5
Lodo + CA	52.2±3.1	76.9±3.1	57.6±1.8	83.1±3.8
Lodo + CA + AQDS	58.1±2.8	81.4±2.4	54.1±2.1	86.7±2.2

*Colorantes adicionado a una concentración de 100 mg/L, utilizando glucosa como fuente de energía en el proceso a una carga de 1 g DQO/L. Los datos proporcionados fueron obtenidos después de al menos 3 semanas de operación en cada régimen hidráulico, en los cuales se logró obtener estado estacionario. DQO, demanda química de oxígeno; UASB, lecho de lodos de flujo ascendente; AM, anaranjado de metilo; NE, negro ericromo; CA, carbón activado; AQDS, antraquinona-2,6-disulfonato.

DISCUSIÓN

El objetivo de este estudio fue evaluar el impacto del mediador redox AQDS, inmovilizado en un reactor UASB por medio de carbón activado, en la velocidad de reducción de diferentes colorantes azo. Existen múltiples investigaciones previas que señalan que diferentes mediadores redox con propiedades catalíticas, como quinonas y flavinas, han permitido acelerar la reducción de colorantes azo al ser aplicados a sistemas de tratamiento de aguas residuales (Keck y col., 1997, Kudlich y col., 1997, Cervantes y col., 2001, Van der Zee y col., 2001a, Brady y Field, 2003, Dos Santos y col., 2005). La adición de estos catalizadores ha permitido incluso en algunos casos, contrarrestar el efecto tóxico que ejercen los colorantes azo sobre los consorcios anaerobios de los sistemas de tratamiento. Lo anterior ha permitido recuperar la actividad metanogénica de reactores anaerobios y su capacidad para decolorar los mismos contaminantes (Van der Zee y col., 2001a).

Sin embargo, pese a sus excelentes propiedades catalíticas, la aplicación de este tipo de catalizadores no ha sido demandado ampliamente por sectores industriales que lo requieren, como el textil, farmacéutico, químico y petroquímico. Los altos costos que implica la adición de estos mediadores redox, a sistemas de tratamiento de aguas residuales industriales, limita severamente su demanda.

Por lo tanto, para optimizar la utilización de estos catalizadores en sistemas de tratamiento de aguas, es necesario explorar mecanismos que permitan inmovilizarlos, con el fin de mantenerlos activos en los reactores. La capacidad que tienen estos catalizadores para oxidarse y reducirse de manera cíclica, da pie a que se puedan utilizar infinidad de veces, una vez que han sido inmovilizados. Además, estos compuestos son muy estables bajo condiciones anaerobias, por lo que la vida media de los mismos es muy larga.

Los resultados del presente estudio muestran que el carbón activado puede actuar como una excelente matriz de inmovilización de mediadores redox, como la AQDS. La isoterma de adsorción muestra que el carbón activado tuvo una alta afinidad por la AQDS con una máxima capacidad de adsorción de aproximadamente 1500 mg AQDS/g CA. Además, durante la operación de los reactores no se observó un desprendimiento de la AQDS, por lo que puede ser

considerado como un mecanismo propicio para retener este tipo de catalizadores en sistemas de tratamiento de aguas residuales.

De manera paralela, el carbón activado presenta también propiedades catalíticas por sí solo como lo señalan Van der Zee y col. (2003). En dichos estudios los autores reportan que el carbón activado puede actuar como aceptor final de electrones en la respiración anaerobia de microorganismos capaces de degradar diferentes compuestos orgánicos. Igualmente, el carbón activado tiene propiedades de mediador redox que permite aumentar la transferencia de electrones durante la reducción de diferentes contaminantes, como los colorantes azo. Lo anterior, explica por qué, en nuestros experimentos, el reactor operado con lodo anaerobio y carbón activado presentó una mayor eficiencia comparado con el reactor que solamente contenía lodo (Tablas 1 y 2). Además, la cinética de decoloración de AD71, en cultivo en lote, corrobora esta afirmación (Figura 2).

El presente trabajo muestra por primera vez la aplicación de un mediador redox inmovilizado en el tratamiento anaerobio de colorantes azo. El papel catalítico de la AQDS se vio reflejado en un mayor porcentaje de reducción en todos los colorantes estudiados. Sin embargo, es necesario explorar el papel catalítico de otros mediadores redox inmovilizados, en trabajos futuros, con el fin de identificar el catalizador más apropiado para cada aplicación específica. En efecto, el impacto catalítico de un mediador redox varía dependiendo del compuesto a tratar y de las concentraciones tanto del catalizador como del contaminante. Por ejemplo, Rau y col. (2002) probaron el efecto catalítico de diferentes quinonas, al ser aplicados como mediadores redox en la reducción de colorantes azo. Los resultados indicaron que la eficacia de las quinonas, para acelerar la reducción de los colorantes, está en función del potencial de redox tanto de la quinona como del colorante. De esta forma, un mismo catalizador pudo estimular la reducción de varios colorantes, pero hubo otros colorantes que no fueron reducidos con el mismo catalizador. Además, el potencial redox no es el único aspecto que determina la velocidad de reducción de los colorantes. Dos Santos y col. (2005) encontraron que catalizadores con el mismo potencial redox, pero con distinta estructura, mostraron diferencias en su capacidad para transferir electrones a un mismo colorante. Por el contrario, mediadores redox con un potencial redox distinto pudieron acelerar la decoloración de un mismo colorante con la misma intensidad.

La aplicación de mediadores redox en reactores de tratamiento de aguas residuales tiene importantes implicaciones también en la biodegradación de otros tipos de contaminantes como plaguicidas nitro-aromáticos, solventes poli-halogenados (tetra-cloruro de carbono, hexa-cloro etano, dioxinas, entre otros), metales y radio-nucleótidos (Tratnyek y Macalady, 1989, Curtis y Reinhard, 1994, Fredrickson y col., 2000, 2000a, Kappler y Haderlein, 2003, Cervantes y col., 2004, Field y Cervantes, 2005).

La eventualidad de inmovilizar mediadores redox en sistemas de tratamiento de aguas residuales, se complementa con la posibilidad de enriquecer e inmovilizar microorganismos capaces de reducirlos. Así lo señalan estudios previos que indican que es posible llevar a cabo la reducción continua de quinonas en reactores tipo UASB, gracias al enriquecimiento e inmovilización de este tipo de microorganismos (Cervantes y col., 2004).

Por otra parte, existen estudios recientes en la literatura que reportan la inmovilización de mediadores redox, como la AQDS y sustancias húmicas, en resinas de intercambio iónico (Cervantes y col., 2010, 2011), en óxidos metálicos de tamaño nanométrico (Alvarez y col. 2010) y en polímeros de poliuretano (Lu y col., 2010), polipirrol (Li y col., 2008, Wang y col., 2009) y alginato de calcio (Guo y col., 2007). Estos mediadores inmovilizados han mostrado su eficacia para acelerar la reducción de diferentes contaminantes como colorantes azo, nitro-aromáticos y solventes poli-halogenados. No obstante, considerando el bajo costo del carbón activado, su gran capacidad de adsorción y la estabilidad de los mediadores redox inmovilizados, podría representar una alternativa muy atractiva para ser aplicada en sistemas anaerobios de tratamiento de aguas residuales.

AGRADECIMIENTOS

El presente estudio ha sido desarrollado gracias al financiamiento otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (Fondo Sectorial SEP-CONACYT; proyecto No. 40808).

REFERENCIAS

Alvarez LH, Perez-Cruz MA, Rangel-Mendez JR y Cervantes FJ. 2010. Immobilized redox mediator on metal-oxides nanoparticles and its catalytic effect in a reductive decolorization process. *J. Hazard. Mat.* **184**: 268-272.

- APHA. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20 ed. American Public Health Association, Washington, D.C.
- Cervantes FJ, Duong-Dac T, Roest K, Akkermans ADL, Lettinga G y Field JA. 2003. Enrichment and immobilization of quinone-respiring bacteria in anaerobic granular sludge. *Water Sci. Technol.* **48**: 9-16.
- Cervantes FJ, García-Espinosa A, Moreno-Reynosa MA y Rangel-Méndez R. 2010. Immobilized Redox Mediators on Anion Exchange Resins and their role on the Reductive Decolorization of Azo Dyes. *Environ. Sci. Technol.* **44**: 1747-1753.
- Cervantes FJ, Gonzalez-Estrella J, Marquez A, Alvarez LH y Arriaga S. 2011. Immobilized humic substances on an anion exchange resin and their role on the redox biotransformation of contaminants. *Bioresour. Technol.* **102**: 2097-2100.
- Cervantes FJ, Van der Velde S, Lettinga G y Field JA. 2000. Quinones as terminal electron acceptors for anaerobic microbial oxidation of phenolic compounds. *Biodegradation* **11**: 313-321.
- Cervantes FJ, Van der Zee FP, Lettinga G y Field JA. 2001. Enhanced decolourisation of Acid Orange 7 in a continuous UASB reactor with quinones as redox mediators. *Water Sci. Technol.* **44**: 123-128.
- Cervantes FJ, Vu-Thi-Thuy L, Lettinga G y Field JA. 2004. Quinone-respiration improves dechlorination of carbon tetrachloride by anaerobic sludge. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **64**: 702-711.
- Chung KT y Cerniglia CE. 1992. Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships. *Mutat. Res.* **277**: 201-220.
- Chung KT y Stevens SEJ. 1993. Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminths. *Environ. Toxicol. Chem.* **12**(11): 2121-2132.
- Curtis GP y Reinhard M. 1994. Reductive dehalogenation of hexachloroethane, carbon tetrachloride, and bromoform by anthrahydroquinone disulfonate and humic acid. *Environ. Sci. Technol.* **28**: 2393-2401.
- Dos Santos AB, Traverse J, Cervantes FJ y Van Lier JB. 2005. Enhancing the electron transfer capacity and subsequent colour removal in bioreactors by applying thermophilic anaerobic treatment and redox mediators. *Biotechnol. Bioeng.* **89**: 42-52.
- Dos Santos AB. 2005. Reductive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge. PhD Thesis, Wageningen University, The Netherlands.
- Field JA y Brady J. 2003. Riboflavin as a redox mediator accelerating the reduction of the azo dye Mordant Yellow 10 by anaerobic granular sludge. *Water Sci. Technol.* **48**: 187-193.
- Field JA y Cervantes FJ. 2005. Microbial redox reactions mediated by humus and structurally related quinones. In: *Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: from Theory to Practice*. Perminova IV, Hatfield K y Hertkorn N, Eds. Springer Publishers. The Netherlands. Chapter 17, 343-352.
- Field JA, Stams AJM, Kato M y Schraa G. 1995. Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in co-cultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia. *Antonie van Leeuwenhoek* **67**: 47-77.
- Fredrickson JK, Kostandarithes HM, Li SW, Plymale AE y Daly MJ. 2000. Reduction of Fe(III), Cr(VI), U(VI), and Tc(VII) by *Deinococcus radiodurans* R1. *Appl. Environ. Microbiol.* **66**: 2006-2011.
- Fredrickson JK, Zachara JM, Kennedy DW, Duff MC, Gorby YA, Li SMW y Krupka KM. 2000. Reduction of U(VI) in goethite (alpha-FeOOH) suspensions by a dissimilatory metal-reducing bacterium. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **64**: 3085-3098.
- Guo J., Zhou J, Wang D, Tian C, Wang P, Uddin MS y Yu H. 2007. Biocatalyst effects of immobilized anthraquinone on the anaerobic reduction of azo dyes by the salttolerant bacteria. *Water Res.* **41**: 426- 432.

- Kappler A y Haderlein SB. 2003. Natural organic matter as reductant for chlorinated aliphatic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* **37**: 2714-2719.
- Keck A, Klein J, Kudlich M, Stolz A, Knackmuss HJ y Mattes R. 1997. Reduction of azo dyes by redox mediators originating in the naphthalenesulfonic acid degradation pathway of *Sphingomonas* sp. strain BN6. *Appl. Environ. Microbiol.* **63**: 3684-3690.
- Kudlich M, Keck A, Klein J y Stolz A. 1997. Localization of the enzyme system involved in anaerobic reduction of azo dyes by *Sphingomonas* sp. strain BN6 and effect of artificial redox mediators on the rate of azo dye reduction. *Appl. Environ. Microbiol.* **63**: 3691-3694.
- Li L, Wang J, Zhou F, Yang C, Jin Y, Qu A, Li L y Zhang L. 2008. Enhancement of nitroaromatic compounds anaerobic biotransformation using a novel immobilized redox mediator prepared by electropolymerization. *Bioresour. Technol.* **99**: 6908-6916.
- Lu H, Zhou J, Wang J, Si W, Teng H y Liu G. 2010. Enhanced biodecolorization of azo dyes by anthraquinone-2-sulfonate immobilized covalently in polyurethane foam. *Bioresour. Technol.* **101**: 7185-7188.
- Rau J, Knackmuss HJ y Stolz A. 2002. Effects of different quinoid redox mediators on the anaerobic reduction of azo dyes by bacteria. *Environ. Sci. Technol.* **36**: 1497-1504.
- Razo-Flores E, Luijten M, Donlon B, Lettinga G y Field JA. 1997. Complete biodegradation of the azo dye azodisalicylate under anaerobic conditions. *Environ. Sci. Technol.* **31**: 2098-2103.
- Tratnyek PG y Macalady DL. 1989. Abiotic reduction of nitro aromatic pesticides in anaerobic laboratory systems. *J. Agr. Food Chem.* **37**: 248-254.
- Van der Zee FP, Bisschops IAE, Lettinga G y Field JA. 2003. Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes. *Environ. Sci. Technol.* **37**: 402-407.
- Van der Zee FP, Bouwman RHM, Strik DPBTB, Lettinga G y Field JA. 2001a. Application of redox mediators to accelerate the transformation of reactive azo dyes in anaerobic bioreactors. *Biotechnol. Bioeng.* **75**: 691-701.
- Van der Zee FP, Lettinga G y Field JA. 2001. Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge. *Chemosphere* **44**: 1169-1176.
- Van der Zee FP. 2002. Anaerobic azo dye reduction. PhD Thesis, Wageningen University, The Netherlands.
- Wang J, Li L, Zhou J, Lu H, Liu G, Jin R y Yang F. 2009. Enhanced biodecolorization of azo dyes by electropolymerization-immobilized redox mediator. *J. Hazard. Mater.* **168**: 1098-1104.