

Material particulado de reciclado de llantas como una alternativa para la bio-remoción de contaminantes

Particulate Matter from tire recycling as an alternative to the bio-pollutant removal

Leandro Rodrigo González-González^{1,2}, José Francisco Buenrostro-Zagal^{1,2},
Luz Alejandra Delgadillo-Sierra¹

¹Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, México.

²Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad Simón Bolívar, México.

rodrigo@hotmai.com

jfbuenrostro@hotmail.com

alessandra49@hotmail.com

Recepción: 18 de junio de 2013

Aceptación: 30 de octubre de 2013

(pp. 150 - 154)

Resumen

Es conocido que los derrames de hidrocarburos (petróleo crudo) en agua y suelo se han convertido en un problema ambiental crónico en las zonas de extracción y transporte; de la misma manera sucede con el confinamiento abierto e indiscriminado de neumáticos de automotores, por lo que se plantea determinar la factibilidad técnica de emplear la capacidad absorbente de hidrocarburos (petróleo) por llantas usadas como material de desecho, y asistirse entre sí para la posterior biodegradación. Se espera así, implementar las bases para una metodología encaminada a disminuir el impacto al medio ambiente que causan los derrames accidentales del petróleo y sus derivados, así como la utilización de los desechos de hule vulcanizado.

Este trabajo pretende realizar el estudio cinético de la absorción de crudo ligero de Campeche en material neumático particulado cilíndrico con tres diferentes diámetros, a tres condiciones de contacto para la absorción de crudo.

Palabras clave: petróleo crudo, llantas, biodegradación

Abstract

It is known that oil spills (crude oil) in water and soil have become a chronic environmental problem in areas of extraction and transport, the same happens with the open and indiscriminate disposal of automotive tires, so is to determine the technical feasibility of using the absorbent capacity of hydrocarbons (oil) for tires as waste material, and to assist each other for subsequent biodegradation. It is expected to, implement the foundation for a methodology aimed at reducing the environmental impact caused by accidental spills of oil and its derivatives, as well as the use of waste vulcanized rubber.

This work intends to perform the kinetic study of the absorption of light crude in Campeche cylindrical particulate tire material with three different diameters, three contact conditions for the absorption of oil.

Keywords: crude oil, tires, biodegradation

Introducción

Cada año son desechadas 25 millones de llantas viejas en el país, de las cuales 9 de cada 10 terminan abandonadas en tiraderos a cielo abierto o en depósitos clandestinos, (SMA, 2004), ante esta situación tanto autoridades y asociaciones ambientales se manifiestan para generar un mercado de reciclaje, pues se atiende esporádicamente en proyectos como los de Goodyear y Apasco, que reaprovechan los neumáticos usados en los 500 centros de acopio de la empresa llantera y son entregadas a la cementera, en donde se aprovecha su poder calorífico en los hornos de sus plantas en el Estado de México (Centro de estudios sociales y de opinión pública Reforma, 2006).

Los estudios realizados a varios hábitats naturales han puesto de manifiesto la capacidad de los microorganismos de crecer sobre superficies, en lugar de una libre flotación, estas biopelículas son comunidades complejas de microorganismos sobre superficies bióticas y abióticas que actúan en cooperación. Estas comunidades microbianas son a menudo compuestas de múltiples especies que interactúan entre sí y con el entorno (Costerton *et. al.*, 1995). La biopelícula forma una disposición espacial de células que tienen profundas implicaciones para la función de estas comunidades complejas (Massol *et. al.*, 1994).

Las biopelículas desempeñan un papel clave en la degradación de la materia orgánica, incluida la de muchos contaminantes ambientales y en los ciclos naturales como el carbono, nitrógeno, azufre así como la participación de muchos metales que son indispensables para la vida de los microorganismos (Costerton *et. al.*, 1995; Kanaly *et. al.*, 2000). Hay algunas ventajas ecológicas para los microorganismos que viven en estas películas: en lugar de vivir libremente, las estrategias que se llevan a cabo son sinérgicas entre grupos microbianos formando matrices especiales de una mezcla de proteínas, ácidos nucleicos y exopolisacáridos (Massol *et. al.*, 1994).

Es bien sabido que una sola especie de bacterias es a menudo capaz de degradar a un limitado grupo de contaminantes, no es así para un consorcio compuesto por diferentes especies bacterianas que a menudo se les involucra en la degradación de combustibles y aceites (Massol *et. al.*, 1995, 1997; Bregnard *et. al.*, 1996; Aisen *et. al.*, 2006; Ericksson *et. al.*, 2003). Se ha demostrado que el nivel de nutrientes (nitrógeno y fósforo) es un factor limitante fundamental para el crecimiento microbiano. Por lo que para entender mejor cómo

afectan los niveles de nutrientes en la biodegradación de hidrocarburos se explica la necesidad de realizarlo sobre superficies controladas de hidrocarburos.

Objetivo

Establecer metodologías de remoción de contaminantes empleando residuos de llanta sobre un cultivo microbiano

Determinar los parámetros cinéticos de crecimiento en la biodegradación de petróleo absorbido en material particulado de neumático de desecho con técnicas de cuantificación de biomasa (proteína), ión amonio e hidrocarburos para un consorcio microbiano con capacidad para la degradación de hidrocarburos.

Método

Se realizaron pruebas con lotes de hule vulcanizado (cilindros) de neumáticos usados con sacabocados de diferentes diámetros (2.5, 5 y 10 mm) cuyas masas aproximadas oscilan entre 1, 3 y 5 g. Se ocupó crudo ligero de Campeche (densidad 837.4 kg/m³) proporcionado por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Las muestras de hule se expusieron sobre hidrocarburo en tres condiciones: crudo, una mezcla de crudo-agua en relación de masa 1:1, y una mezcla de crudo-arena en relación de masa 1:1, a temperatura ambiente. El monitoreo de absorción de crudo se realizará por diferencias de peso de material particulado cilíndrico con crudo en suspensión. Cada 24 h se separó una porción de hule, eliminando el crudo superficial y por diferencia se pesó, determinando con esto las isotermas de absorción.

Posteriormente, se repitió este procedimiento hasta lograr peso constante, la estabilidad térmica del hule vulcanizado se determinó por análisis termogravimétrico TGA Pyris de Perkin Elmer. Las muestras (10 mg) se calentaron desde 30 hasta 600 °C a 10 °C/min en atmósfera de N₂. Además, el hule vulcanizado se analizó en DSC (TA Instruments 2920), en condiciones dinámicas, operando en su modo modulado con rampa de calentamiento de 3 °C min⁻¹ en flujo de N₂ de 50 mL/min.

Después se puso en contacto con un medio de cultivo mínimo y sales minerales sin fuente de carbono para el crecimiento del consorcio microbiano; el medio inoculado con un consorcio microbiano heterogéneo,

previamente aclimatado a la degradación de hidrocarburos. Una vez inoculado y en contacto con "pellets" de hule impregnados con petróleo. Se incubaron manteniendo condiciones de agitación constantes a un pH de 6.8 y aireación.

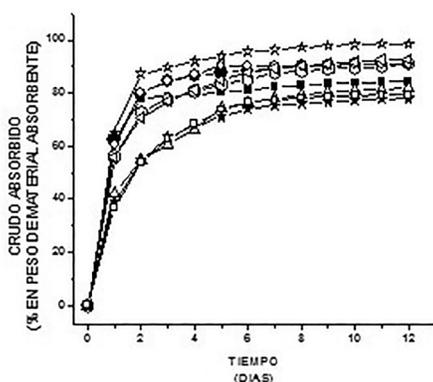
Todos los estándares utilizados durante los experimentos fueron grado reactivo, Sigma Chemical Co. (St. Louis Missouri, USA); los reactivos y disolventes empleados grado analítico (J. T. Baker).

Se cuantificó la cantidad de proteínas (aumento de biomasa) cada tercer día, mediante la técnica espectrofotométrica (Bradford, 1976); la cantidad de amonio (NH_4SO_4) incorporado (en proteínas y ácidos nucleicos) mediante técnica espectrofotométrica de Nessler y la cuantificación de hidrocarburos remanentes se realizó cada tercer día con el fin de cuantificar de modo indirecto la degradación de los hidrocarburos del petróleo (hidrocarburos remanentes) absorbidos en los fragmentos de las llantas (pellets).

Resultados y discusión

La presentación de este trabajo inicia con los resultados previos de absorción de hidrocarburo sobre el material particulado de neumático como se muestra en la figura 1, con la dependencia a la cantidad de crudo absorbido por gramo de hule en función del tiempo.

Figura 1. Absorción contra el tiempo, utilizando diferentes diámetros de material particulado y diferente cantidad de masa

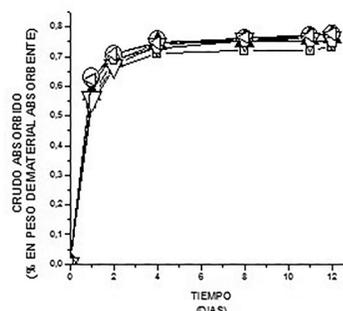


Diámetros de: —■— 2.5mm crudo, —☆— 2.5mm crudo/agua, —●— 2.5mm crudo/arena; —○— 5mm crudo, —○— 5mm crudo/agua, —◁— 5mm crudo/arena, —△— 10mm crudo, —★— 10mm crudo/agua, —□— 10mm crudo/arena

En seguida, la figura 2 muestra la dependencia de la cantidad de crudo absorbido por gramo de hule en función del tiempo, cuando el hule se encuentra

inmerso en hidrocarburo, en mezclas de crudo- agua y crudo-arena. En este experimento se usó un mismo tamaño de diámetro (5 mm) y la misma masa de material (2 g).

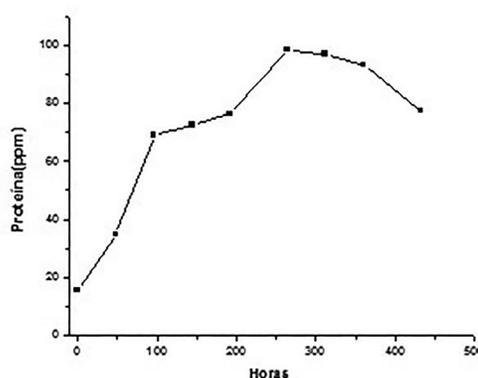
Figura 2. Relación de absorción contra tiempo de hidrocarburo con diámetro de cilindro de 5 mm y la misma masa (2 g)



Partícula de 5 mm y 2g: —□— sin tratamiento térmico con crudo —○— tratamiento térmico con crudo, —▲— sin tratamiento térmico crudo/agua, —▽— tratamiento térmico crudo/agua —◇— sin tratamiento térmico crudo/arena —◁—5 tratamiento térmico crudo/arena

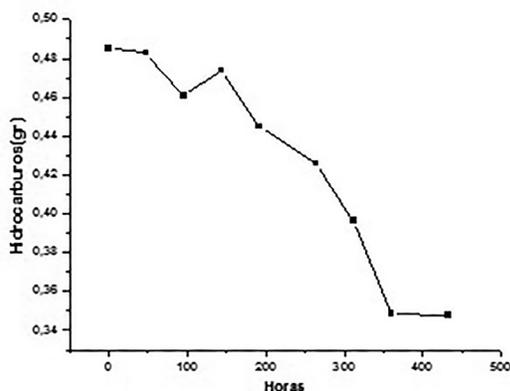
La actividad microbiana es un importante parámetro de biodegradación, así se aprecia en la figura 3 la cuantificación indirecta de biomasa con la determinación de proteína sobre el material particulado de neumático, por lo que se requiere de microorganismos adaptados a crecer sobre este, durante los intervalos de operación.

Figura 3. Actividad del consorcio microbiano ligada a la síntesis de proteína



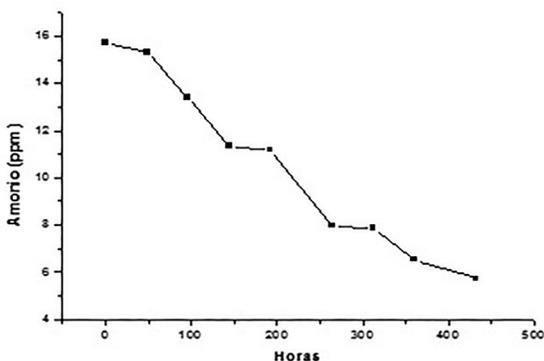
A diferencia de la producción de proteína en la figura 4, la cantidad de hidrocarburos fue disminuyendo progresivamente durante prácticamente todo el intervalo de muestreo.

Figura 4. Degradación de Hidrocarburos por el consorcio microbiano



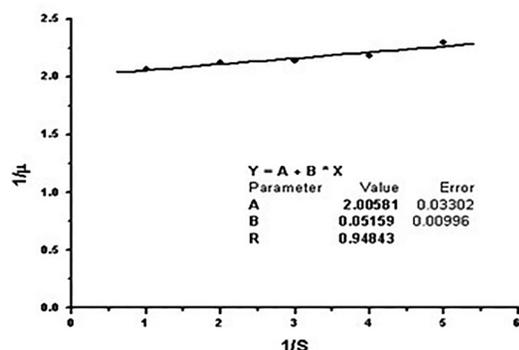
Para demostrar la utilidad potencial del consumo en el medio de cultivo del ion amonio y su relación con la aparición de proteína en un balance básico se registra ésta en la figura 5.

Figura 5. Consumo de ion amonio



Con los resultados encontrados, se procedió al cálculo discreto de las tasas específicas de crecimiento, vinculándolas con la cantidad de sustrato; y de esta manera mediante un arreglo de inversos del tipo Lineweaver-Burk se obtuvieron una vez establecida la linealidad, los parámetros cinéticos del modelo de J. Monod.

Figura 6. Actividad del Consorcio microbiano con respecto a la Ecuación de Monod



De acuerdo con la información vertidos en la figura 6, los datos de regresión sobre las velocidades de consumo de hidrocarburos y la actividad del consorcio microbiano con respecto a la Ecuación de Monod, se obtuvo (Monod linealizado).

$$y = mx + b$$

Monod Linealizado

$$\frac{1}{\mu} = \frac{k_s}{\mu_{\max}} \frac{1}{s} + \frac{1}{\mu_{\max}}$$

Tabla 1. Valores de los parámetros cinéticos de μ_{\max} y K_s

| μ_{\max} | K_s |
|------------------------|-------------|
| 0.49855h ⁻¹ | 0.025720g/L |

En la figura 1, se observa que el proceso de absorción es rápido, logrando absorber la mayor parte del crudo durante los dos primeros días. Posteriormente, el proceso se torna lento hasta mostrar rapidez de absorción asintótica. En el intervalo de muestreo, el cilindro de tamaño de diámetro más pequeño absorbe una cantidad de hidrocarburo ligeramente mayor que los otros cilindros de mayor tamaño, por lo que lograr el equilibrio en estos últimos tomaría varias semanas. Asimismo, las distintas cantidades de material particulado usado no presentan variación significativa con relación a la cantidad de hidrocarburo absorbido.

En la figura 2 se ve que la cantidad de hidrocarburo embebido tiene un rápido aumento y luego adquiere un comportamiento asintótico. En los tres casos se observa que en el proceso de absorción es relativamente rápido, logrando absorber durante los dos primeros días hasta el 70 % del crudo y alcanzando el valor límite del 78 %. Por tanto, la presencia de agua o arena en el sistema no tiene un efecto significativo en el proceso de absorción. Por otra parte, el hule que recibió tratamiento en autoclave mejora ligeramente su capacidad de absorción de crudo.

En la figura 3 se puede observar el comportamiento cinético de la síntesis de proteína, en ella se nota que al principio la cantidad de proteína va aumentando y sin embargo, al paso de 312 horas la cantidad de proteína empieza a disminuir. Este último comportamiento pudiera estar ligado a la visible deposición de células sobre el soporte sólido.

En la figura 4 se presenta un consumo probatorio de hidrocarburos, lo cual sugiere que pudiera estar sensiblemente ligado a la actividad metabólica del

consorcio microbiano. Asimismo, este comportamiento de descenso monótono se observa en la figura 5 para el consumo de ión amonio. En efecto el descenso sostenido de la concentración de ión amonio y de los hidrocarburos absorbidos en el soporte se pudiera explicar en términos de una sostenida actividad metabólica en el medio de cultivo.

El resultado al modelo de Monod presenta que, en resumen, los estudios realizados en el marco de este proyecto ponen de manifiesto la eficiencia de los consorcios microbianos aerobios sobre el material particulado de neumático y por tanto valoran el impacto en un episodio de contaminación con petróleo.

Conclusión

El hule proveniente de las llantas usadas se puede utilizar para absorber petróleo crudo. El hule sumergido en petróleo crudo absorbe la mayor parte (70%) durante los dos primeros días; después el proceso de absorción es lento, y su comportamiento es asintótico. En el límite práctico de 12 días, la cantidad absorbida de petróleo crudo fue de 78%, calculado con base en peso del hule. Es importante destacar que el límite de absorción no sufre modificación alguna debido a la presencia de arena y/o agua en el petróleo usado en estos experimentos.

Los comportamientos cinéticos de los metabolitos monitoreados durante la fermentación, mostraron en cada uno de sus casos las tendencias esperadas de consumo y producción. Estos comportamientos quedaron vinculados al ajustarse razonablemente bien, mediante la representación de inversos, al modelo de Monod. Este último punto es notable; puesto que si se considera que el sistema ensayado es multifásico, sobre todo en lo que respecta al abastecimiento de la fuente de carbono, el poder ser descrito en términos de un modelo no segregado y no estructurado, no era de esperarse en primera instancia. Aún más, por su naturaleza química, la fuente de carbono pudiera representar un factor de inhibición por sustrato y sin embargo, el que se encuentre confinado en un sistema de absorción ("pellets" de hule), pareciera dosificarle, atenuando con ello su efecto adverso sobre su consumo.

Con base en lo anterior, se puede establecer que es técnicamente viable llevar a cabo en reactor por lote, la biodegradación de hidrocarburos contenidos

en "pellets" fabricados con hule de llantas usadas, mediante el consorcio microbiano aclimatado en el laboratorio. 

Referencias

- Aisien, F. A., Hymore, F.K. y Ebeweke, F. K., (2006). "Comparative Absorption of Crude Oil from Fresh and Marine Water Using Recycled Rubber". En: *J. Environ. Eng.* Vol. 132, No. 9, 1078-1081.
- Bradford, M.M. (1976). "A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram of protein utilizing the principle of Protein-Dye Binding". En: *Analytical Biochemistry*. 72: 248-254.
- Bregnard, T., Höhener, P., Häner, A. y Zeyer, J. (1996). "Degradation of weathered diesel fuel by microorganisms from a contaminated aquifer in aerobic and anaerobic microcosms". En: *Environ. Toxicol. Chem.* 15: 299-307.
- Centro de Estudios Sociales y de Opinión Pública. (2013). "Temas en la agenda nacional: Medio ambiente. Selección de notas de los periódicos El Universal, Reforma y La Jornada". En: www.diputados.gob.mx/cesop/doctos.htm Consultado el 18 de julio de 2013.
- Comisión Permanente del Pacífico Sur. (s/d). *Procedimiento para la determinación de amonio ion amonio*. En: http://www.cpps-int.org/spanish/cientifico/curso_taller/INFORME%20CURSO%20TALLER%20ESTANDARIZACION/ANEXO%207.CUESTIONARIO%20PERU.pdf Dirección de Asuntos Científicos de la CPPS. Recuperado el 12 diciembre de 2012.
- Costerton, J.W., Lewandowski, Z., Caldwell, D.E., Korber, D. R. y Lappin-Scott, H. M. (1995). "Microbial biofilms". En: *Annu. Rev. Microbiol.* 49: 711-745.
- Eriksson, M., Sodersten, E., Yu, Z., Dalhammar, G. y Mohn, W. W. (2003). "Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon at low temperature under aerobic and nitrate reducing conditions in enrichment cultures from Northern soils". En: *Appl. Environ. Microbiol.* 69: 275-284.
- Fernández-Reyes, E. y Galván-Cejudo, A. (s/d). *Métodos para la cuantificación de proteínas (en línea)*. España: Universidad de Córdoba. En: <http://www.uco.es/dptos/bioquimicabiomol/pdfs/27%20M%C3%89TODOS%20PARA%20LA%20CUANTIFICACI%C3%93N%20DE%20PROTE%C3%8DENA.pdf> Recuperado el 12 diciembre de 2012.
- Kanally, R.A., Bartha, R. Watanabe, K. y Harayama, S. (2000). "Rapid mineralization of benzo[a]pyrene by a microbial consortium growing on diesel fuel". En: *Applied and Environmental Microbiology*. 66: 4205-4211
- Massol-Deyá, A., Whallon, J., Hickey, R. F. y Tiedje, J. M. (1994). "Biofilm architecture: a fortuitous engineering feature". En: *ASM News*. 60(8):467
- SMA. (2004). *Llantas usadas: diagnóstico de la situación actual en el Distrito Federal*. México: Secretaría del Medio Ambiente, Gobierno del Distrito Federal.