

REMOCIÓN DEL DISRUPTOR ENDOCRINO NONILFENOL POLIETOXILADO DE AGUAS RESIDUALES EMPLEANDO SISTEMAS COMBINADOS

Arturi T. S.^{1,2}, Zaritzky, N. E.^{1,2}, Contreras E. M.³

1. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de La Plata. 1 y 47 - (1900) La Plata, Argentina. E-mail: tatiana.arturi@ing.unlp.com. 2. CIDCA (CONICET, CIC ; Universidad Nacional de La Plata). 3. INTEMA (CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata).

INTRODUCCIÓN

Varios compuestos orgánicos sintéticos, los cuales han sido clasificados como disruptores endócrinos (EDC), se detectan comúnmente en las aguas residuales municipales y en ecosistemas acuáticos (Kumar y Xagorarakí, 2010; Gavrilescu y col, 2015). Dentro de la familia de DEs se encuentran los Nonilfenoles polietoxilados (NPEO_x), surfactantes no iónicos perteneciente al grupo de los Alquilfenoles Polietoxilados, ampliamente utilizado en varias aplicaciones industriales, tales como el procesamiento de textiles y cueros, industria del papel, la formulación de pesticidas, pinturas y limpiadores (Salager y col, 2000). Los NPEO_x comerciales son mezclas polidispersas compuestas por una distribución normal de oligómeros (NPEO_i) del Nonilfenol con un número promedio de unidades de óxido de etileno o unidades etoxiladas (x).

Las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales convencionales tienen una capacidad limitada en cuanto a la eliminación de DEs (García-Gómez, 2011). En consecuencia, los residuos de DEs ingresan al ecosistema acuático a través de efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales por lo que es necesario contemplar la combinación de varios procesos de tratamiento para su remoción (Patiño y col, 2014). Se ha reportado que la combinación de procesos fisicoquímicos con biológicos, resaltan su gran potencial individual ante el problema del tratamiento de aguas contaminadas difíciles de remover por procesos convencionales (Gogate y Pandit, 2004; Mantzavinos y Psillakis, 2004). La combinación de adsorción y biodegradación en una misma etapa de tratamiento, ofrece altos rendimientos y ha sido aplicado para tratar aguas residuales municipales, industriales, residuos peligrosos, lixiviados; se ha utilizado en la industria para tratar aguas residuales conteniendo químicos orgánicos, plásticos, fibras sintéticas, solventes, colorantes y pesticidas (Widjaja y col., 2004; Orozco y col., 2008; Gholizadeh y col., 2016; Jafarinejad, 2017).

Con el fin de desarrollar un tratamiento de agua altamente competitivo para la eliminación de NPEO_x no tratables mediante técnicas convencionales debido a su alta estabilidad química y/o baja biodegradabilidad, el objetivo de este trabajo es estudiar la utilización de tratamientos combinados: biológicos (barros activados) con carbón activado para aumentar la eficiencia de remoción de NPEO_x de aguas residuales

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Se utilizó el tensioactivo no iónico Igepal CO-630 con nueve unidades etoxi (Sigma-Aldrich, Milán, Italia) denominado NPEO_{av9}. El carbón activado fue suministrado por Brascarbo Agroindustrial Ltda. (Paraná Brasil), con una área superficial BET de 854.30 m²/g, un diámetro medio de partícula de 22.9 μm, un volumen y diámetro medio de poro 0.845 cm³/g y 39.50 Å,

Determinaciones analíticas

La cuantificación de la concentración del NPEO_x y de los oligómeros fue realizada por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) usando una columna C₈ de fase inversa y la fase móvil empleada fue AcN/H₂O 70:30 (v/v) en el modo isocrático (Arturi y col, 2013). Los sólidos suspendidos totales (SST) se utilizaron como una medida para la concentración de biomasa (Lobo y col, 2016) y el índice volumétrico de lodos (IVL) se utilizó para caracterizar la sedimentabilidad de los barros activados. El IVL se define como el volumen ocupado por los barros activados luego de un período de sedimentación de 30 minutos (ml/L) dividido por la concentración de barros (X, gTSS/L). Valores de IVL entre 50 y 150 ml/g indican un buen funcionamiento de la planta (Wanner, 1994).

Tratamiento biológico

Los ensayos de biodegradación fueron llevados en un bioreactor semicontinuo a escala laboratorio. El barro activado se obtuvo de una planta alimentada con 300 mg/L de fenol como única fuente de carbono y energía. Los ensayos se realizaron empleando un medio de cultivo con NPEO_{av9} como única fuente de carbono: 300 mg/L y un medio mineral compuesto por (NH₄)₂SO₄, 500 mg/L, K₂HPO₄, 250 mg/L KH₂PO₄, 25.2 mg/L MgSO₄.7H₂O, 2 mg/L CaCl₂, 1 ml de antiespumante siliconado y 300 mg/L NPEO_{av9}. El reactor se controló periódicamente con mediciones de sólidos suspendidos totales (SST).

La aclimatación de barros activados a NPEO_x se llevó a cabo por ensayos de batch consecutivos (Ferro Orozco y col, 2008) donde el inóculo para el siguiente ensayo batch se obtuvo del ensayo anterior. Se utilizó la técnica de respirometría intermitente para monitorear la actividad metabólica de los barros durante la aclimatación a NPEO_{av9}. El respirómetro consistía en un reactor de 1.5 L, con 600 L de volumen de trabajo, con control de temperatura (30 ± 0.5 °C). La concentración de oxígeno disuelto (C_{O2}) se registró en función del tiempo (t) cada 30 segundos utilizando un sensor de oxígeno óptico (YSI ProODO). El aireador se apagaba a intervalos regulares y la velocidad total de la respiración (R_T) se calculó a partir de la pendiente del descenso de la concentración de OD en función del tiempo cuando se interrumpía la aireación. Se determinó la velocidad de respiración endógena (R_{en}) correspondiente a la oxidación de la biomasa con el objeto de generar energía para mantenimiento celular y la velocidad de respiración exógena (R_{ex} = R_T - R_{en}) correspondiente a la velocidad de respiración asociada al consumo de un sustrato externo (Contreras y col., 2008). Se determinaron las velocidades específicas de consumo de oxígeno, dividiendo las velocidades de respiración por la concentración de biomasa.

Una vez obtenido un barro aclimatado a consumir NPEO_x se determinó la evolución de la concentración de NPEO_x por HPLC (C_{NPEOx}), y la distribución de oligómeros individuales (NPEO_i) en ensayo en batch.

Tratamiento combinado

Para estudiar el proceso de tratamiento combinado, se utilizó un inóculo aclimatado a NPEO_x. El medio de cultivo utilizado estaba compuesto por 300 mg/L NPEO_{av9} y el medio mineral descrito en la Sección 2.3. Se utilizó un biorreactor de barros activados semicontinuo constituido por un vaso cilíndrico de vidrio de 600 mL con 200 L de volumen de trabajo, y se adicionó 0.12 gr de carbón activado. Se determinó la variación de la concentración de NPEO_x en solución (C_{NPEOx}) y la concentración de biomasa (X) en función del tiempo. La concentración de biomasa (X) se determinó como la diferencia entre los SST del reactor menos los SST correspondientes a la concentración del carbón. También se utilizó la técnica de respirometría intermitente, descrita en la Sección 2.3, para monitorear la actividad metabólica de los barros activados durante la aclimatación a NPEO_x en presencia de adsorbente.

RESULTADOS

Estudio del proceso de aclimatación a NPEO_x

En la Figura 1 se muestra como varía en función del número de ciclos de aclimatación la velocidad específica de respiración exógena máxima (q_{ex}, mgO₂/ (gSSTh)) calculada como el promedio de los máximos valores alcanzados y la velocidad específica de respiración endógena (q_{en}, mgO₂/ (gSSTh)).

A medida que avanzaron los ciclos de aclimatación, se incrementó la velocidad específica de respiración exógena, indicando que los barros activados eran cada vez más eficientes en la remoción de NPEO_{av9}. El valor de q_{ex} se incrementó gradualmente hasta alcanzar un valor constante. Se considera que cuando los barros alcanzan dicha constancia en el valor de q_{ex} se encuentran adaptados a degradar el compuesto fenólico (Lobo, 2016).

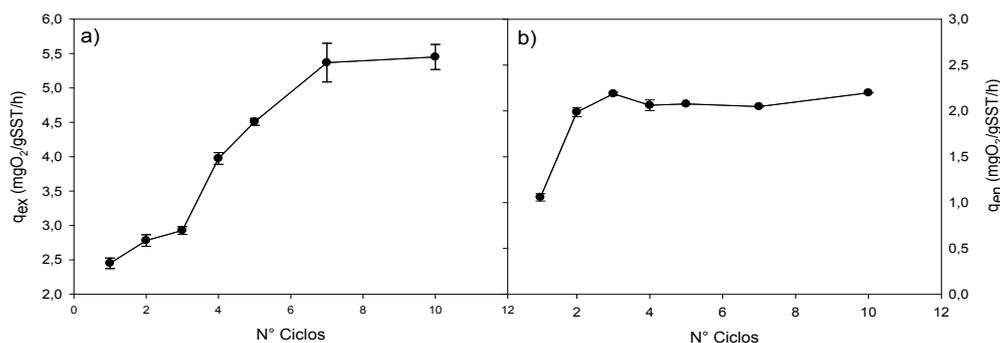


Figura 1. Velocidad específica de consumo de oxígeno a) exógena (q_{ex}) y b) endógena (q_{en}) en función de los diferentes ciclos de aclimatación a 300 mg/L a NPEO_{av9}

Por otro lado, q_{en} aumentaba durante los primeros ciclos, coherente con un proceso de aclimatación donde la biomasa modifica su metabolismo para poder asimilar el NPEO_{av9}, para lo cual necesitará un mayor consumo de energía para mantenimiento celular, luego se estabiliza a partir del momento en que la biomasa está aclimatada a consumir NPEO_{av9}. Al finalizar del proceso de aclimatación, se obtuvo un IVL de 153.2 mL/g, por lo que la sedimentabilidad del barro no fue adecuada, además el sobrenadante resultó ligeramente turbio.

Biodegradación de 300 mg/L de NPEO_{av9} por barros activados aclimatados

En la Figura 2 se muestra la evolución la concentración total, soluble y adherida a la biomasa de NPEO_x. Se puede observar que en fase soluble la degradación NPEO_x fue rápida durante el período inicial. El porcentaje de degradación fue de 49% a 3 hs. Luego la degradación procedió mas lentamente hasta alcanzar un 77% a las 7,5 hs. No se observa fase de latencia por lo que la biomasa aumenta progresivamente consumiendo la fuente de carbono durante la fase de crecimiento hasta alcanzar una fase estacionaria, donde el NPEO_x se ha agotado. Como el método de medición de NPEO_x por HPLC detecta los anillos aromáticos de la molécula (Arturi y col, 2013) y como en la Figura 2 se observa que la concentración total de NPEO_x fue constante en función del tiempo, este resultado sugiere que los microorganismos no pudieron emplear esta parte de la molécula de NPEO_x como fuente de carbono.

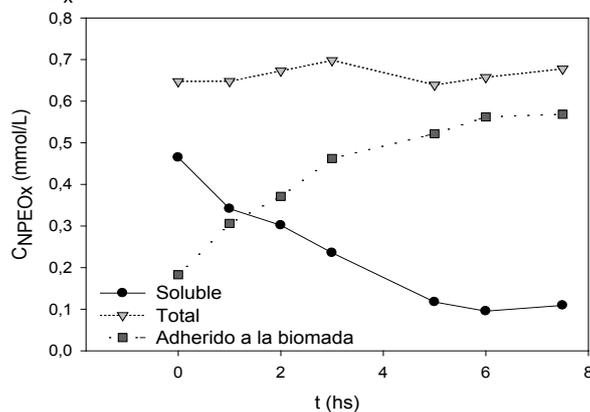


Figura 2. Concentración de NPEO_{av9} determinado por HPLC soluble (●), adherida a la biomasa (■) y total (▼)

La Figura 3 muestra la evolución de los oligómeros NPEO_i en la fase soluble y adherida a la biomasa. No se observa la mineralización completa de NPEO_{av9}. En la fase acuosa, la concentración de oligómeros de cadena larga ($i > 5$) disminuyó en el curso del experimento, mientras que la concentración de los de cadena corta mostró una tendencia creciente en el período inicial y a continuación una reducción hasta valores similares a los iniciales. Al final del experimento los NPEO_i de cadena corta generados por despolimerización se acumulaban sobre la biomasa, principalmente como NPEO₂ (57%), NPEO₃ (22%) y NPEO₄ (11%). Estos productos degradación son más tóxicos, persistentes y lipofílicos que los que les dieron origen, por lo que, estos oligómeros de cadena corta se acumulan principalmente sobre la biomasa. Cuando el número de grupos EO disminuye, la hidrofobicidad de los oligómeros aumenta (Salager y col,

2000) y tendrán menor probabilidad de encontrarse en la fase acuosa. Como los microorganismos despolimerizan los NPEO_x , esto favorece la adsorción de los NPEO_x de cadena corta sobre la biomasa.

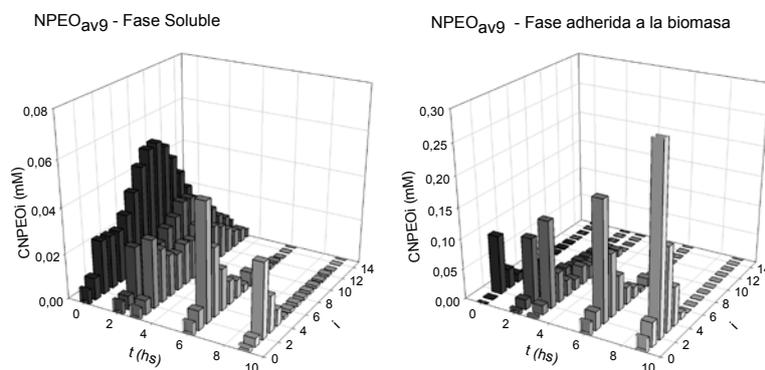


Figura 3. Concentración de oligómeros NPEO_i (fase acuosa y adsorbidos) en función del tiempo.

La despolimerización de NPEO_x por parte de los microorganismos que genera NPEO_x de cadena corta, los cuales son más hidrofóbicos, pueden desestabilizar las membranas de las bacterias, alterando el normal funcionamiento de las mismas. Debido a esto, los microorganismos tendrían que destinar una mayor fracción de la energía que producen, en funciones de mantenimiento celular, esto determinará una disminución de la producción de biomasa, y por lo tanto, del rendimiento celular.

Estudio del tratamiento combinado barros activados-carbones en ensayos batch.

En la Figura 4 se muestra la remoción de $300 \text{ mgNPEO}_{av9}/\text{L}$ en función del tiempo en un reactor con biomasa y carbón activado suspendidos. En la primera hora de ensayo se obtuvo una remoción del 72.0% de NPEO_x soluble y se advirtió una remoción completa del contaminante luego de 6 hs de tratamiento con ambos adsorbentes.

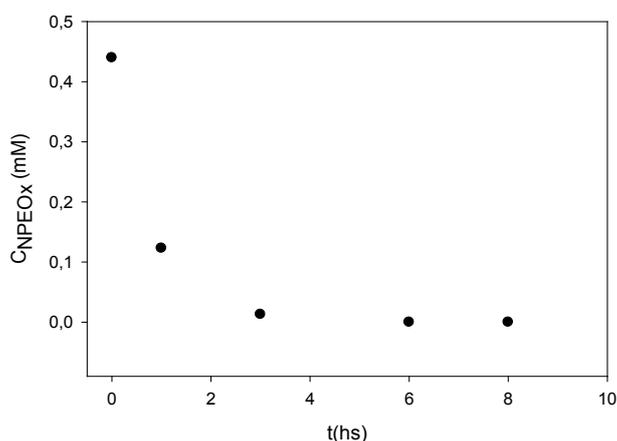


Figura 4. Remoción de $300 \text{ mgNPEO}_9/\text{L}$ (0.48 mM) en función del tiempo en reactores con biomasa y carbonos suspendidos.

Se monitoreó la respiración endógena de los microorganismos durante el proceso de aclimatación en el reactor en presencia de carbón activado y se comparó con los resultados obtenidos en la Sección 3.1. Para el caso de tratamiento combinado biomasa – carbón activado se distingue una disminución de la velocidad específica de consumo de oxígeno endógeno (Figura 5). Esto indica que la presencia de adsorbente favorece la adaptabilidad del consorcio microbiano al contaminante (Aktas y Çeçen, 2007)

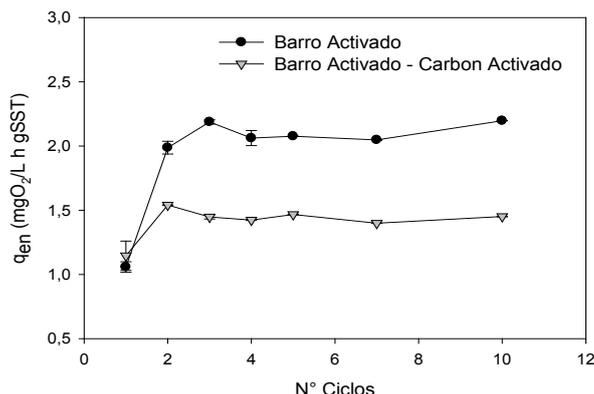


Figura 5. Velocidad específica de consumo de oxígeno endógeno en función del tiempo para los diferentes tipos de tratamiento para remover NPEO_{av9}.

En la Sección 3.2 se advirtió que hay una acumulación de compuestos insolubles adheridos a la biomasa que podría causar un efecto negativo sobre el crecimiento microbiano y el mantenimiento celular. En la Figura 5 se observa que, en el tratamiento de barros activados, el consorcio microbiano requiere aproximadamente el doble de suministro de oxígeno para la respiración endógena en el último ciclo en comparación con el primero, mientras que en los sistemas combinados el requerimiento es menor. Los resultados obtenidos coinciden con lo informado por varios autores que reportan una sinergia del efecto total de la adsorción sobre carbones y la oxidación biológica actuando en simultáneo. La explicación de este efecto sinérgico se ha atribuido a la estimulación de la actividad biológica mediante la eliminación de sustancias inhibitoras por acción del carbón activado (Çeçen y Aktas, 2007; Jafarinejad, 2017). Se ha observado que la adsorción de una sustancia inhibitora o tóxica por el material adsorbente aparentemente restringe el contacto entre la sustancia tóxica y los microorganismos de un sistema de barros activados. En presencia del carbón activado, los organismos experimentan una menor concentración del contaminante en su microambiente que la que existiría en ausencia de una superficie de adsorción (Widjaja y col, 2004). El mecanismo de adición de material adsorbente a los barros activados logró la remoción completa del NPEO_x e impartió estabilidad al sistema de barros activado ante los problemas que causa la presencia del contaminante. Asimismo, el índice volumétrico de lodos (IVL) obtenido en los sistemas Barro Activado - Carbón Activado y al finalizar el ensayo resultó 133.3 mL/g y 125.4 mL/l, por lo que los sistemas combinados poseen mejores características de compactación y de sedimentación de barros en comparación con el tratamiento biológico.

CONCLUSIONES

Como las transformaciones de NPEO_x en reactores de barros activados resultan en la acumulación del disruptor endócrino Nonilfenoldietoxilado (NPEO₂), se analizó la aplicación de tratamientos combinados para remover NPEO_x de aguas residuales. La adición de carbón activado al recipiente aireado del tratamiento biológico con barros activados incrementó la eficiencia de la eliminación del contaminante, aumentó el rendimiento del proceso comparado con barro activado convencional, produciendo una mejor separación del barro y potenció la actividad del consorcio microbiano, facilitando su adaptabilidad al contaminante.

En resumen, se observó un efecto sinérgico entre la adsorción con carbones activados y la biodegradación. La interacción permitió un tratamiento más eficaz de las aguas residuales contaminadas con NPEO_x.

BIBLIOGRAFIA

- Aktaş, Ö. y Çeçen, F. (2007). Bioregeneration of activated carbon: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59(4), 257-272.
- Arturi, T. S., Zaritzky, N. E. y Contreras, E. M. (2014). Simple high-performance liquid chromatography-ultraviolet method to quantify the molecular size distribution of nonyl phenoethoxylates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(4), 1327-1333.

Contreras, E. M., Albertario, M. E., Bertola, N. C., & Zaritzky, N. E. (2008). Modelling phenol biodegradation by activated sludges evaluated through respirometric techniques. *Journal of hazardous materials*, 158(2-3), 366-374.

García-Gómez, C., Gortáres-Moroyoqui, P. y Droguí, P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Química Viva*, 10(2), 96-105.

Gavrilescu, M., Demnerová, K., Amand, J., Agathos, S. y Fava, F. (2015). Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New biotechnology*, 32(1), 147-156.

Gholizadeh, A., Gholami, M., Ebrahimi, A. A., Miri, M. y Nikoonahad, A. (2016). Performance Evaluation of Combined Process of Powdered Activated Carbon-Activated Sludge (PACT) in Textile Dye Removal. *Journal of Environmental Health and Sustainable Development*, 1(3), 141-152.

Gogate, P. R y Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for waste water treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8(3-4), 553-597.

Jafarnejad, S. (2017). Activated sludge combined with powdered activated carbon (PACT process) for the petroleum industry waste water treatment: a review. *Chem. Int*, 3, 268-277.

Kargi, F. y Ozmiñci, S. (2004). Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs. *Enzyme and Microbial Technology*, 35(2-3), 267-271.

Kumar, A. y Xagorarakí, I. (2010). Pharmaceuticals, personal care products and endocrine-disrupting chemicals in US surface and finished drinking waters: a proposed ranking system. *Science of the Total Environment*, 408(23), 5972-5989.

Lobo, C. C. (2014). "Tratamiento biológico de aguas residuales industriales." Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

Mantzavinos, D. y Psillakis, E. (2004). Enhancement of biodegradability of industrial waste waters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 79(5), 431-454.

Orozco, A. M. F., Contreras, E. M. y Zaritzky, N. E. (2008). Modelling Cr (VI) removal by a combined carbon-activated sludge system. *Journal of hazardous materials*, 150(1), 46-52.

Patiño, Y., Díaz, E. y García, S. O. (2014). Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(2), 1-20.

Salager, J. L., Márquez, N., Graciaa, A. y Lachaise, J. (2000). "Partitioning of ethoxylated octylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems: influence of temperature and relation between partitioning coefficient and physicochemical formulation". *Langmuir*, Vol 16(13), pp 5534-5539.

Wanner, J. (1994). "Activated sludge: bulking and foaming control". CRC Press.

Widjaja, T., Miyata, T., Nakano, Y., Nishijima, W. y Okada, M. (2004). Adsorption capacity of powdered activated carbon for 3, 5-dichlorophenol in activated sludge. *Chemosphere*, 57(9), 1219-1224.