

Biodegradación de Contaminantes Orgánicos Peligrosos: Introducción



Jim Field, Universidad de Arizona, Dpto Ingeniería Química y Medioambiental

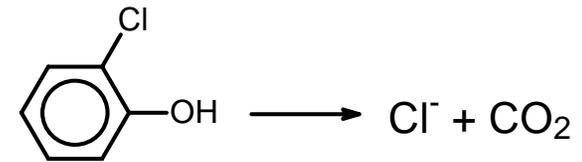
<http://superfund.pharmacy.arizona.edu/outreach.html>

Definiciones de Biodegradación

- **Biodegradación:** transformación catalizada biológicamente de un compuesto a formas más simple

- **Mineralización:** transformación biológica de un compuesto orgánico a formas minerales

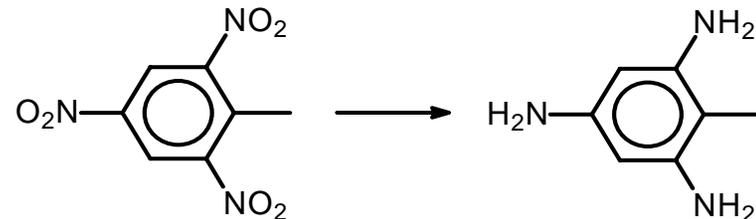
→ p.e. clorofenol a HCl y CO₂



→ Típicamente el compuesto utilizado como sustrato primario es mineralizado

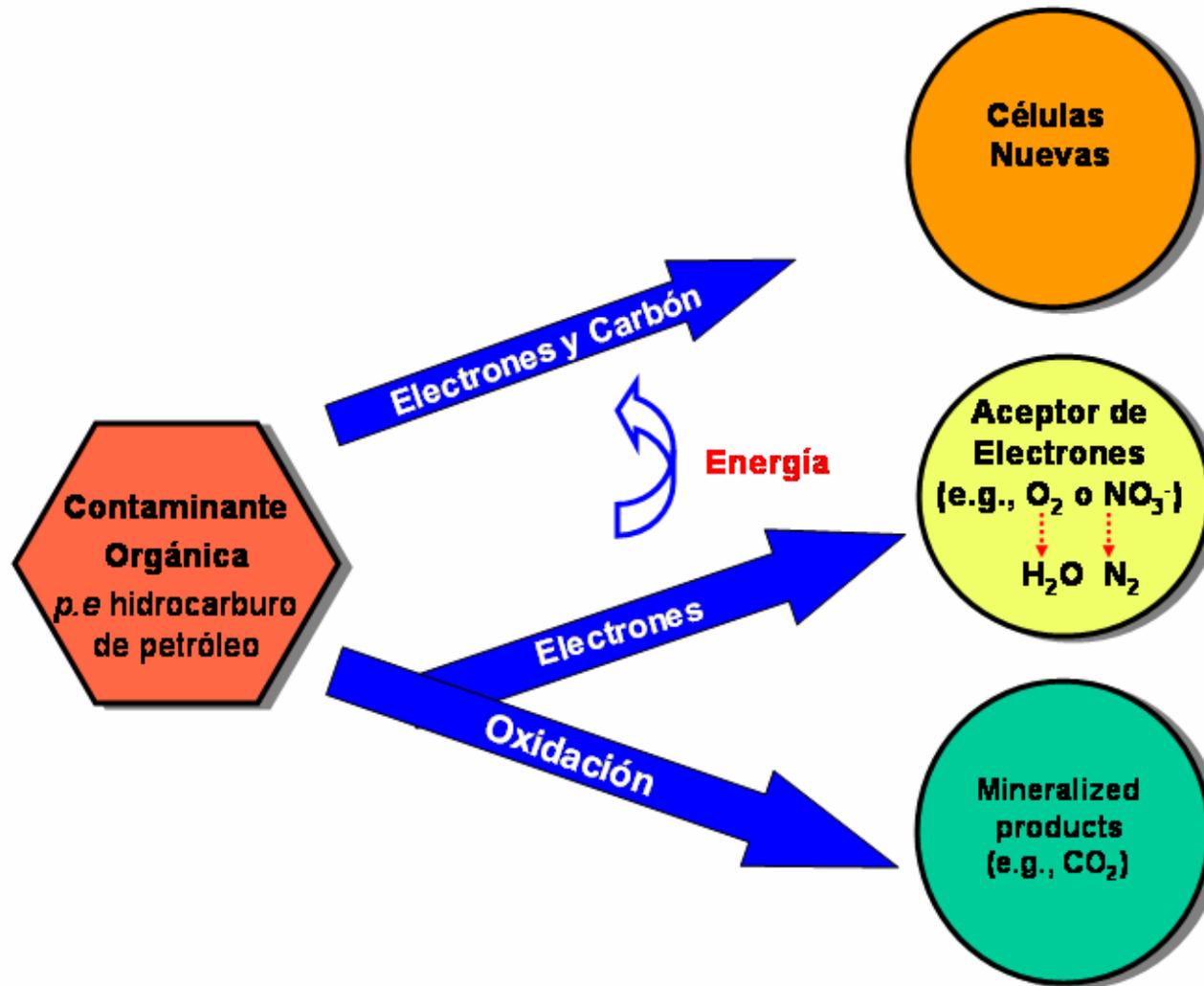
- **Biotransformación:** Transformación de contaminante por un proceso biológico

→ Conversión de trinitrotolueno a triamino-tolueno



Esquema General de Biodegradación

- **Contaminante como Sustrato de Crecimiento (primario):**
Sustrato que sirve como fuente primaria de carbono y energía

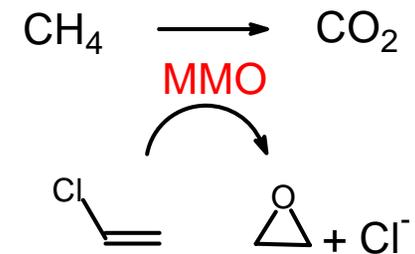


Definiciones de Biodegradación

- **Cosustrato, Cometabolismo:** transformación microbiana de un compuesto que no sirve como fuente primaria de carbono y energía

→ p.e. cooxidación de cloruro de vinilo con monooxigenasa de metano MMO

→ Otro compuesto sirve como sustrato primario (p.e. metano)



- **Aceptor de Electrones:** Compuesto que recibe los electrones de la oxidación del sustrato primario

→ Aceptores de electrones comunes O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , CO_2

→ Aceptor de electrones se reduce biológicamente $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$; $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$; $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$; $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4$

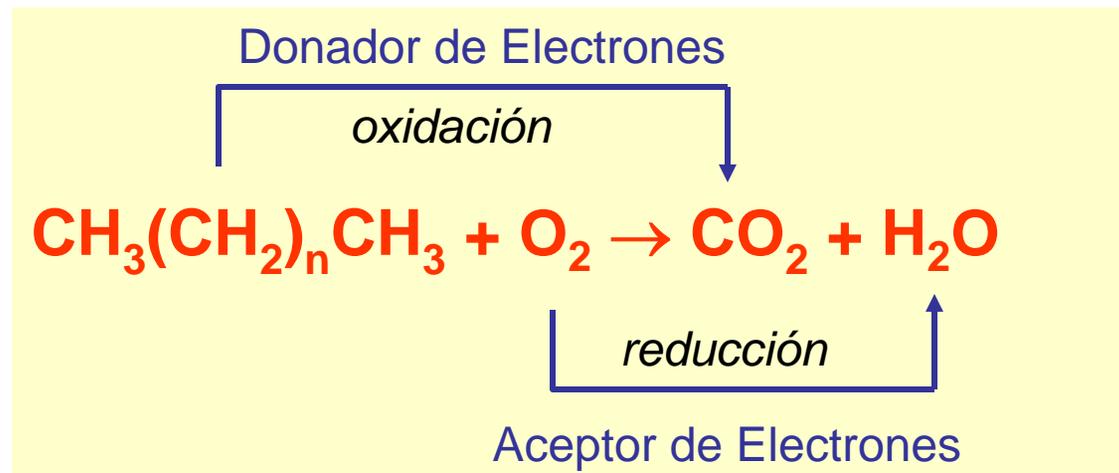
Definiciones de Biodegradación

- **Donador de Electrones** : El compuesto que dona electrones (compuesto que se oxida)

→ Donador de Electrones se oxida $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3 \rightarrow \text{CO}_2$

→ Típicamente un compuesto orgánico

- **Ejemplo de reacción de bioremediación**

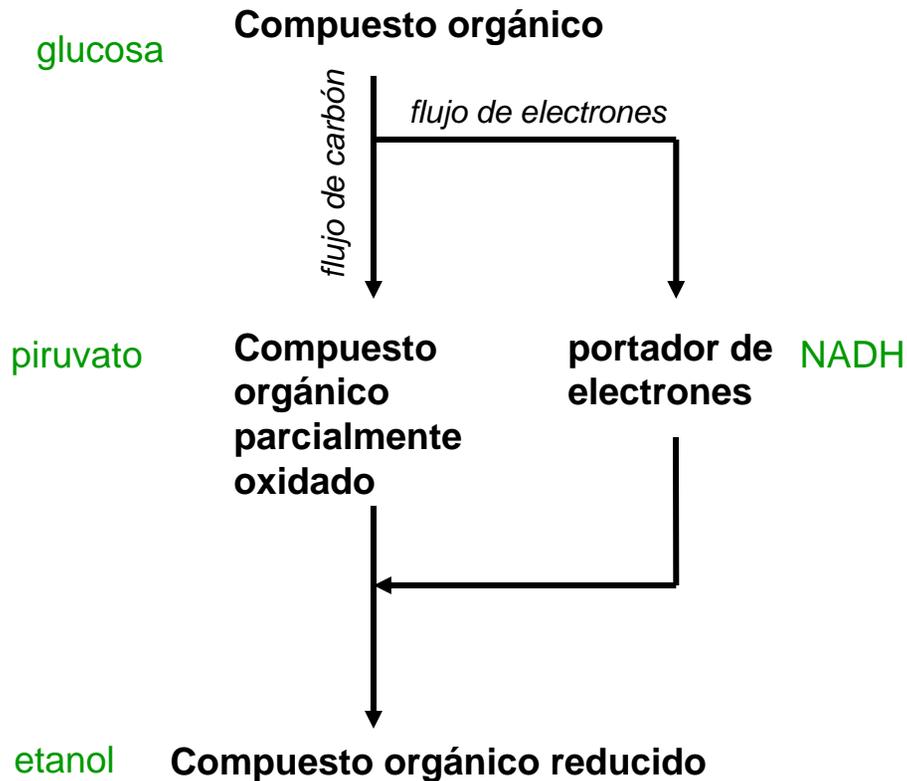


Terminología: Aceptores de Electrones

- **Respiración** : Aceptor de electrones tiene origen fuera de célula
- **Respiración Aeróbica**: Reacción biológica que utiliza oxígeno como aceptor de electrones
- **Respiración Anaeróbica**: Microorganismos que utilizan otro aceptor de electrones en lugar de oxígeno
 - ➔ p.e. nitrato, sulfato, CO_2 (reaccion anóxica o anaerobia)
- **Fermentación**: El sustrato sirve como donador y aceptor de electrones (aceptor de electrones es “interno”)
 - ➔ Primero hay una oxidación parcial a un producto intermedio oxidado
 - ➔ Después hay una reducción del intermedio oxidado para regenerar los cofactores portadores de electrones

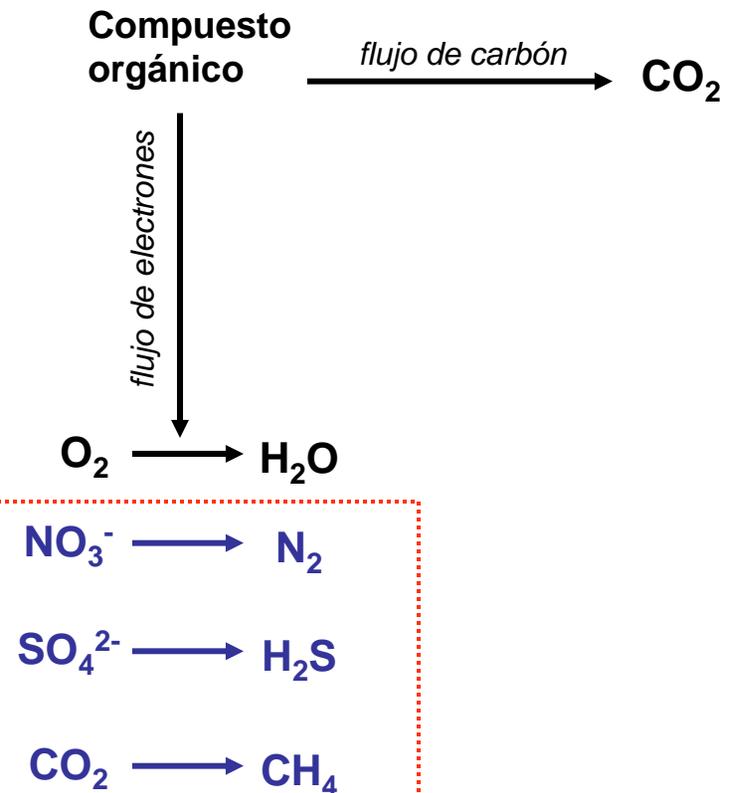
Esquema General de Fermentación y Respiración

Fermentación



anaeróbica

Respiración



Terminología: Desclorinación

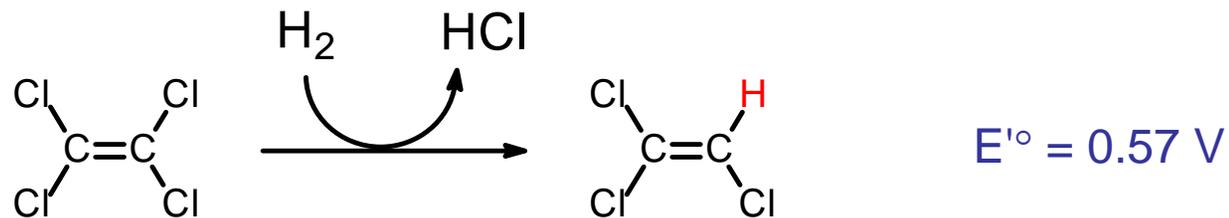
- **Desclorinación Reductiva** : Una reacción biológica en que un grupo cloro es reemplazado por un grupo de hidrógeno

➔ La reacción involucra transferencia de 2 electrones



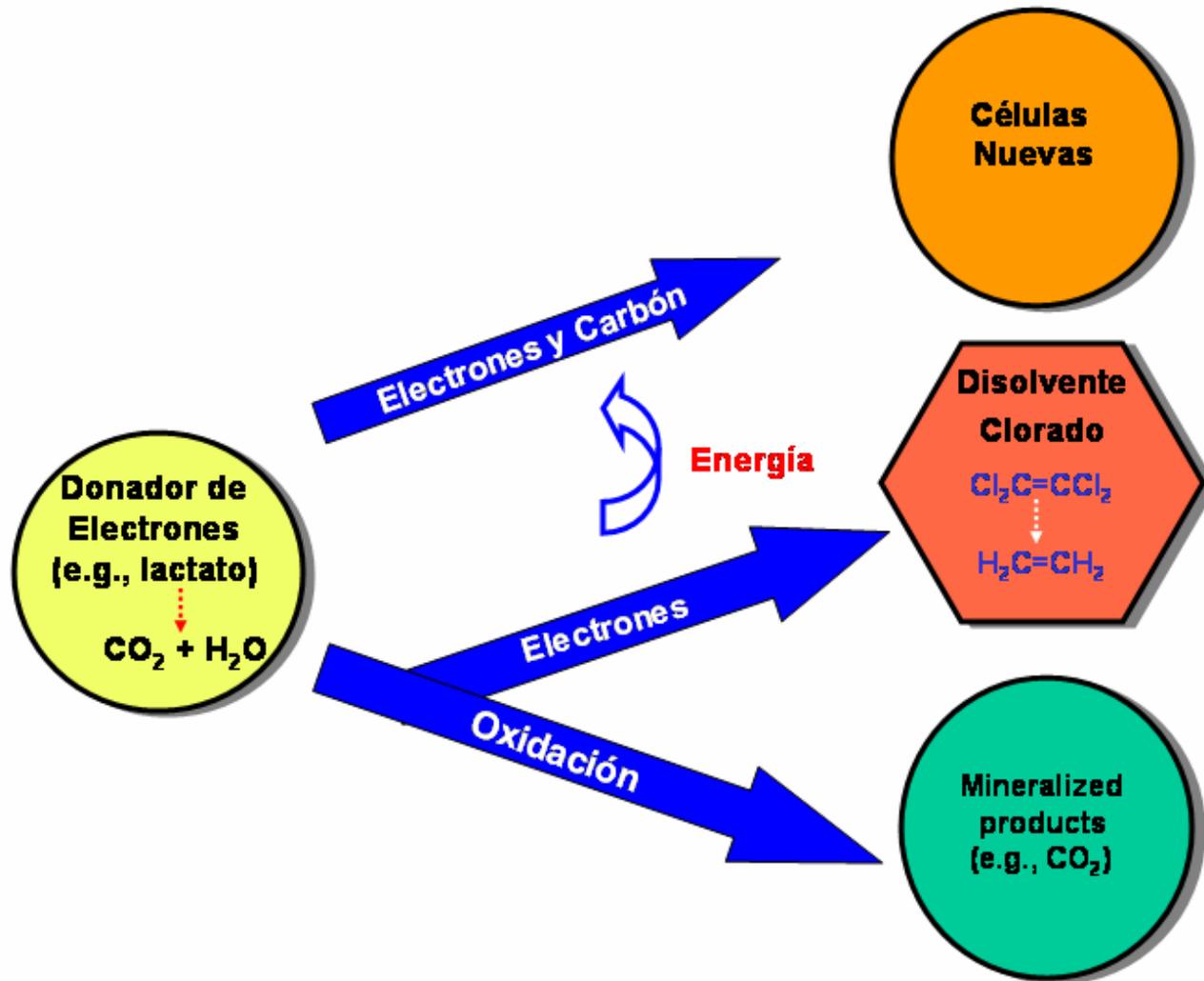
- **Halorespiración**: Una reacción biológica en que un hidrocarburo clorado es utilizado como aceptor de electrones (respiración anaerobia) para apoyar el crecimiento microbiano

➔ Requiere donadores de electrones simples (p.e. H_2)

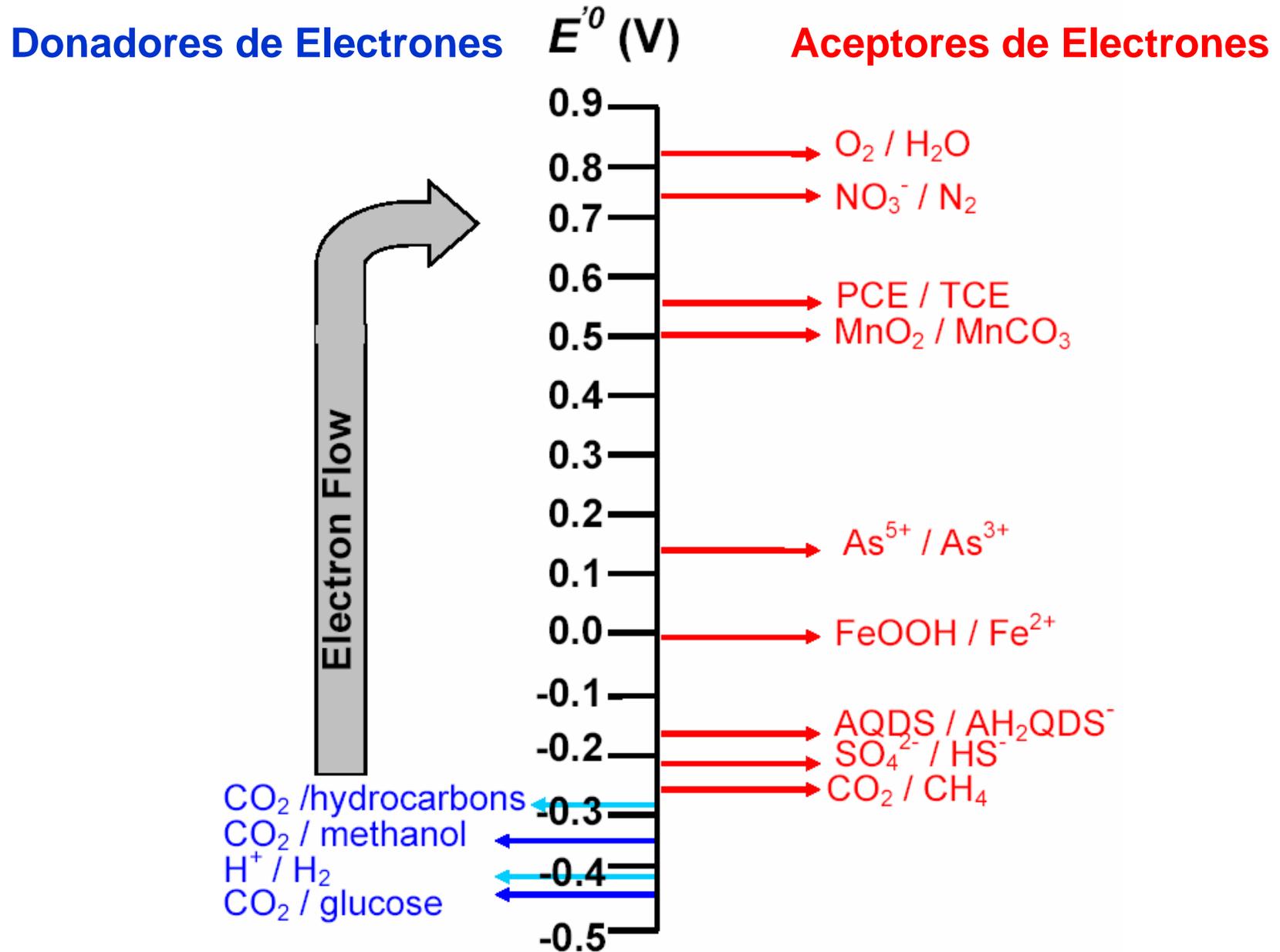


Esquema General de Biodegradación

- **Contaminante como Aceptor de Electrones:** Sustrato que sirve como aceptor de electrones de respiración apoyando crecimiento



Torre de Electrones (Potencial de Reducción)



Relación $\Delta G^{\circ'}$ con $\Delta E^{\circ'}$

- Potencial de Reducción Estandarizado ($E^{\circ'}$) se puede utilizar para calcular el Cambio de Energia Libre de Gibbs Estandarizado ($\Delta G^{\circ'}$)

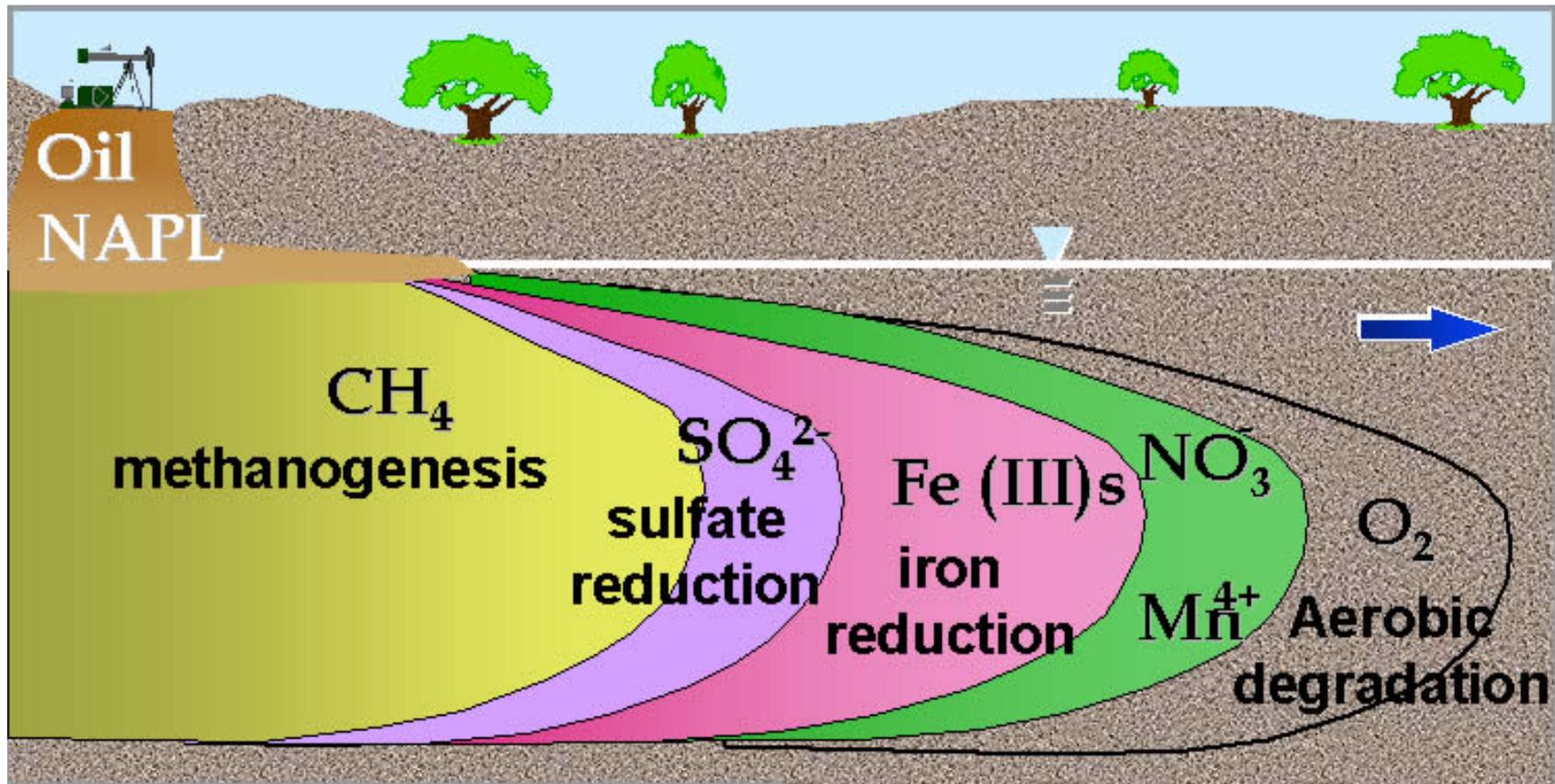
$$\Delta G^{\circ'} = -n \times f \times \Delta E^{\circ'}$$

$$\Delta E^{\circ'} = E^{\circ'} \text{ e acceptor} - E^{\circ'} \text{ e donador}$$

f = constante faraday, 96.48 kJ/V·e⁻ eq

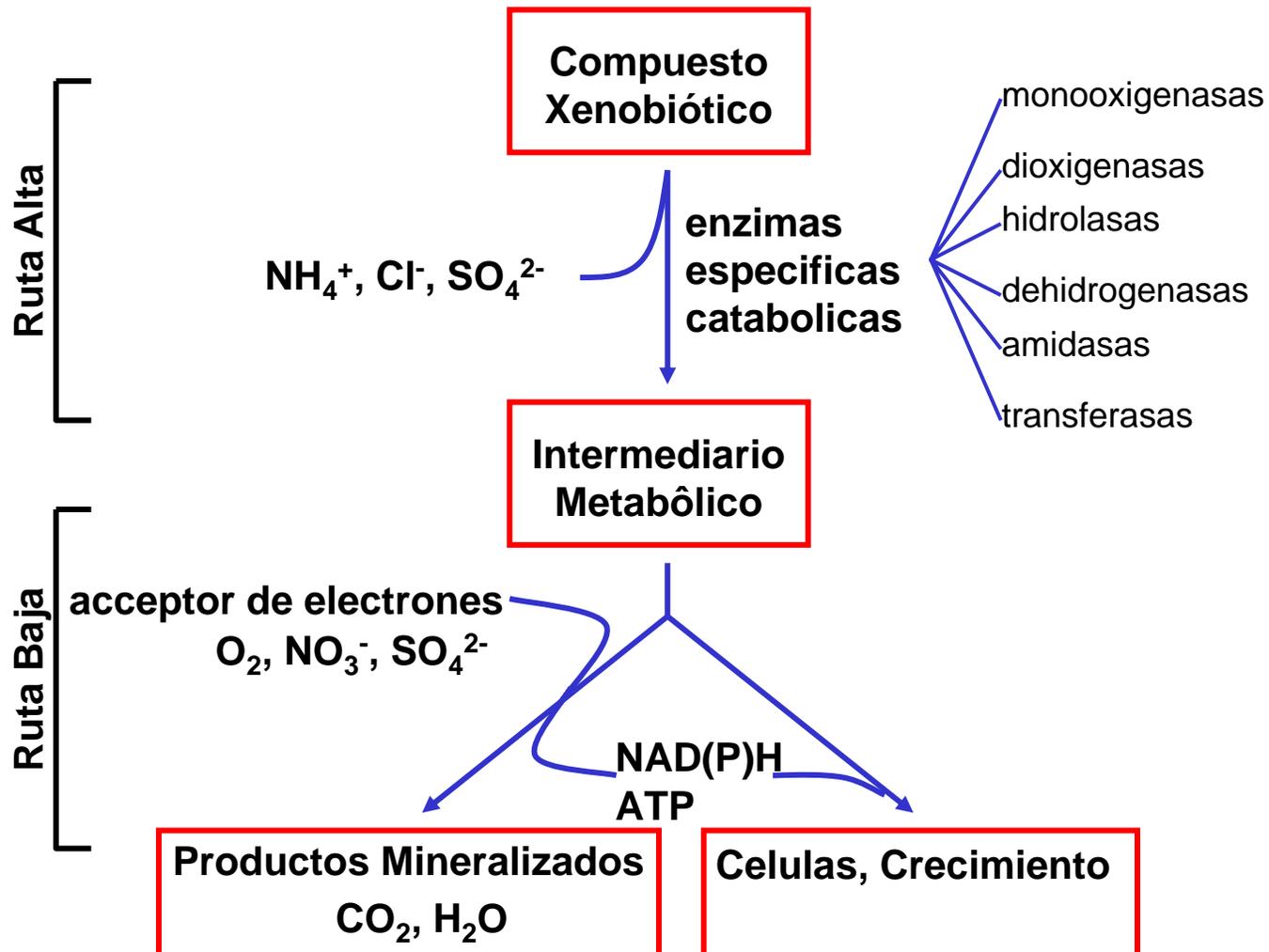
n = # equivalentes electrones (e⁻ eq) transferido

Uso Preferencial de Aceptores de Electrones Según la Energía Libre Disponible



Esquema de Biodegradación de Compuestos Xenobióticos

- **Primero:** pérdida de carácter xenobiótico; **Después:** metabolismo típico



Razones para Resistencia a Biodegradación 1

● Estructura Química

- ➔ Reacción imposible termodinámicamente
- ➔ No se forma enlace entre enzima y sustrato (impedimento estérico)
- ➔ Demasiado grande para acumulación bacteriana

● Biodisponibilidad

- ➔ Baja solubilidad acuosa
- ➔ Adsorción a partículas del suelo
- ➔ Absorción a líquidos de fase no acuosos (NAPL)
- ➔ Contaminación envejecida

● Toxicidad

- ➔ Directamente o por productos de biotransformación

Razones por Resistencia a Biodegradación 2

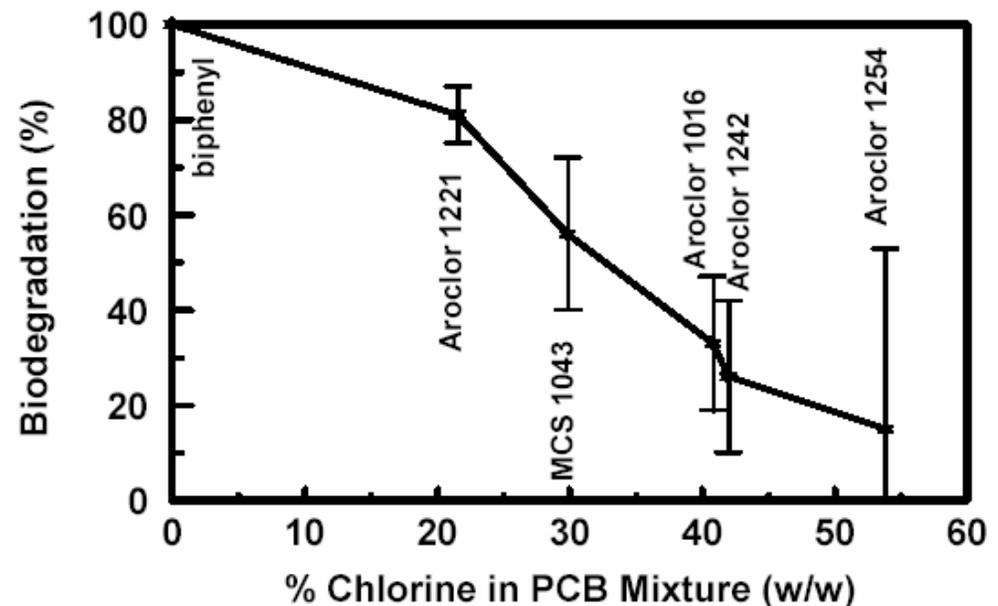
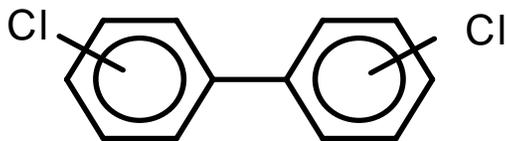
- **Competición con Reacción Química**
 - ➔ Polimerización oxidativa a compuestos humicos inertes
- **Factor Ambiental Limitante**
 - ➔ Concentración de sustrato (contaminante) demasiado bajo
 - ➔ Limitación de nutriente, vitamina , aceptor de electrones o cosustrato
 - ➔ Extremo en temperatura, humedad o pH
- **Microorganismo o Enzima**
 - ➔ Biocatalizador no existe
 - ➔ No enriquecimiento previo de microorganismos en el sitio

Tendencias Generales Estructura-Biodegradación

Parte I: Tendencias Aeróbicas

- **Aumento en el número de grupos atractores de electrones**
 - ➔ Tasas disminuyen con el aumento de grupos nitro (R-NO₂)
 - ➔ Tasas disminuyen con el aumento de grupos cloro (R-Cl)
 - ➔ Tasas disminuyen con el aumento de grupos azo (R-N=N-R)
 - ➔ Tasas disminuyen con el aumento de grupos sulfonato (R-SO₃⁻)

Eliminación de Bifenilos Policlorados (PCBs) en Lodos Activados como Función de Grado de Cloración (Tucker *et al* 1975)

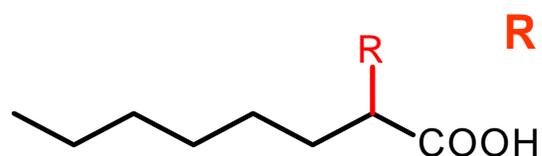


Tendencias Generales Estructura-Biodegradación

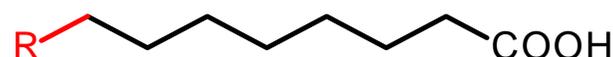
Parte I: Tendencias Aeróbicas (continuación)

● Posición de grupo sustituyente

➔ Carbón terminal (ω) comparado con carbón α o β



degradación lenta



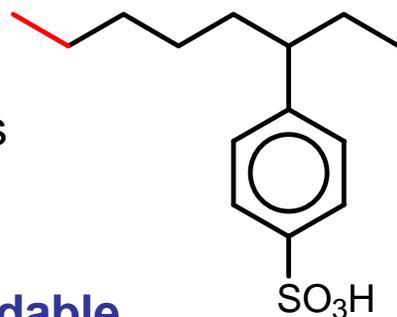
degradación rápida

● Ramificación

➔ Aumento en la ramificación ---- aumenta la resistencia a biodegradación

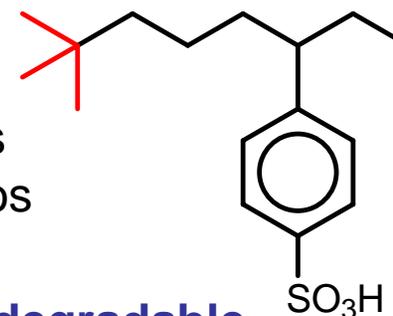
Alkyl sulfonatos lineares

biodegradable



Alkyl sulfonatos ramificados

poco biodegradable



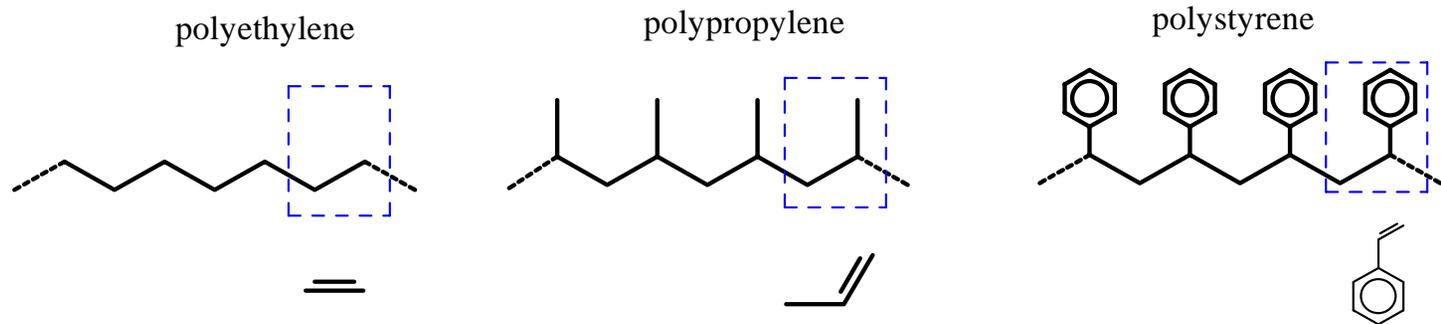
Tendencias Generales Estructura-Biodegradación

Parte I: Tendencias Aeróbicas (continuación)

● Peso Molecular de Polímeros No Hidrolizables

➔ Como regla general, los polímeros con peso molecular $> 1000-3000$ g/mol no son transportados al interior de las células bacterianas

➔ Ejemplo de plástico



Biodegradabilidad de Polietileno de Baja Densidad Pirolisado:

Temp. Pirolisis °C	P.M. mediana (g mol ⁻¹)	Crecimiento
control	56,000	-
400	19,000	-/+
450	12,000	-/+
500	2100	++
535	1000	+++

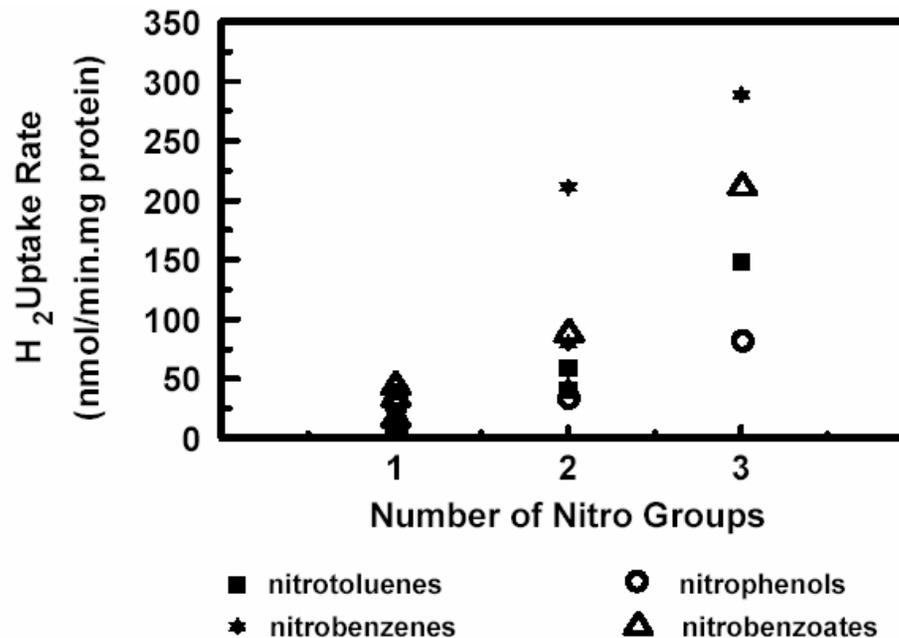
Tendencias Generales Estructura-Biodegradación

Parte II: Tendencias Anaeróbicas

- Aumento en el número de grupos atradores de electrones – aumentan la tasa de biotransformaciones reductivas
 - ➔ Aumentan las tasas con el aumento de grupos nitro ($R-NO_2$)
 - ➔ Aumentan las tasas con el aumento de grupos cloro ($R-Cl$)
 - ➔ Aumentan las tasas con el aumento de grupos azo ($R-N=N-R$)

Ejemplo: Nitroaromático

Tasa de reducción de grupo nitro por extractos de células de *Vielonella alcalescens* en condiciones anaeróbicas en función del número de grupos nitro (McCormick *et al* 1976)

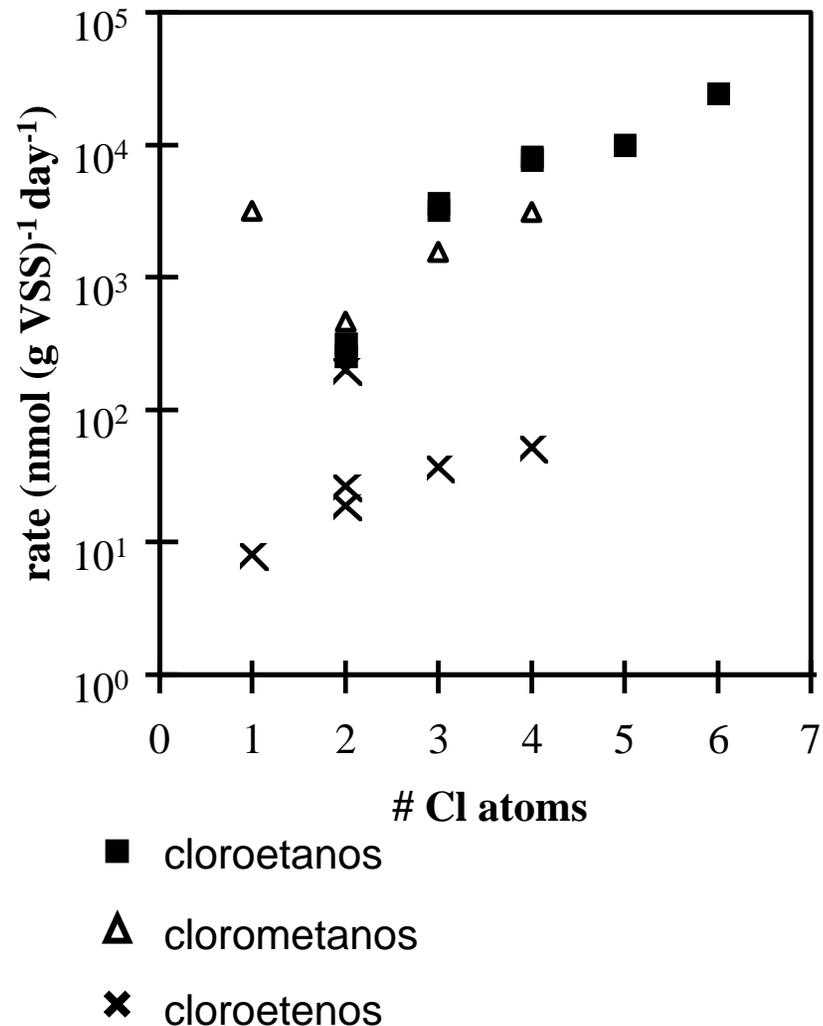


Tendencias Generales Estructura-Biodegradación

Parte II: Tendencias Anaeróbicas (continuación)

Ejemplo: Disolvente Clorados

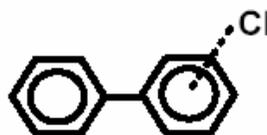
Tasa de descloración reductiva de disolventes clorados en lodo anaerobio (Van Eekert, 1999)



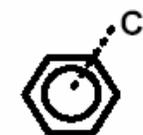
Tendencias Generales Estructura-Biodegradación

Parte II: Tendencias Anaeróbicas (continuación)

Ejemplo: Aromáticos Clorados

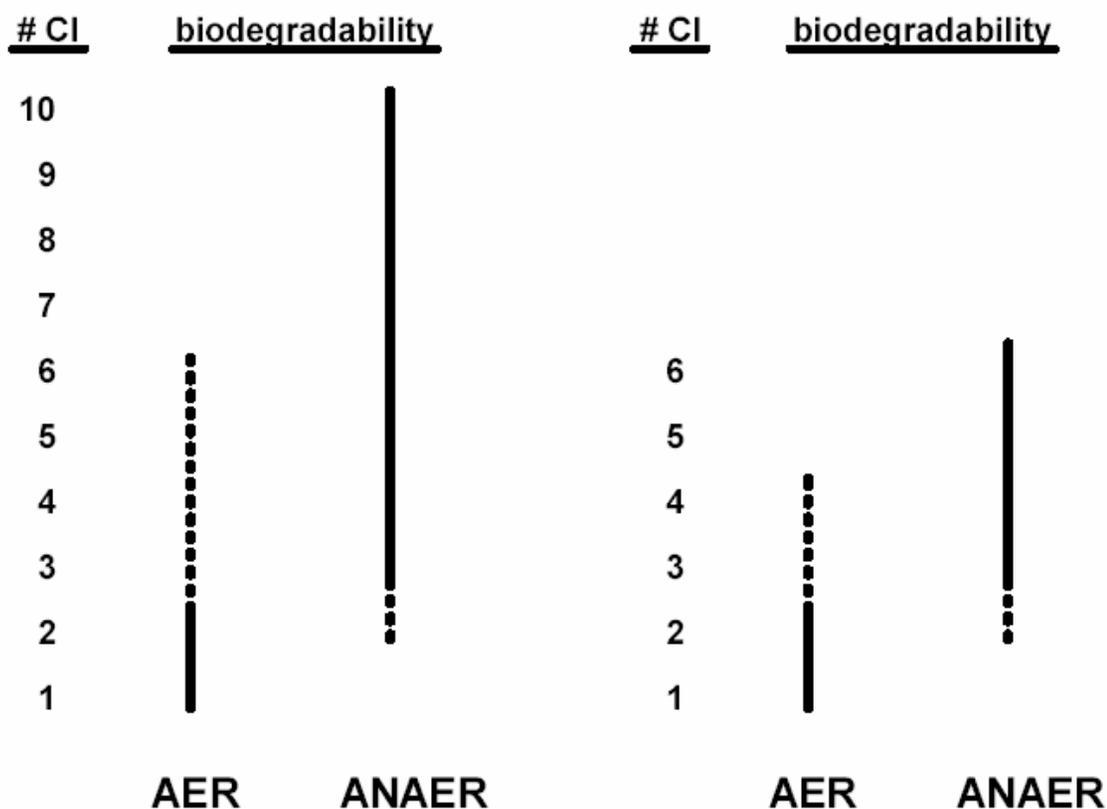


polychlorobiphenyls



chlorobenzenes

Revisión de Literatura
(Field *et al* 1995)



Tendencias Generales Estructura-Biodegradación

Parte II: Tendencias Anaeróbicas (continuación)

● Ausencia general de grupos sustituyentes oxigenados

➔ Alcanos no sustituidos son muy resistentes a la biodegradación anaeróbica (especialmente alcanos con menos de 6 carbonos)

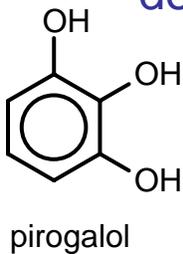
CH_4
metano


butano

$\text{C}=\text{C}$
eteno


hexadecano

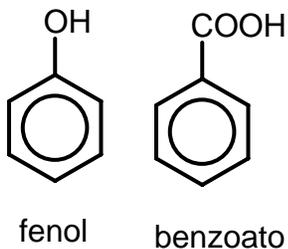
➔ Biodegradación anaeróbica de compuestos aromáticos en función del grado de sustitución



Degradado muy rapido
Sin Fase de Latencia



Degradado a veces
Fase de Latencia Largo



Degradados rapidos
Pequeño Fase de Latencia

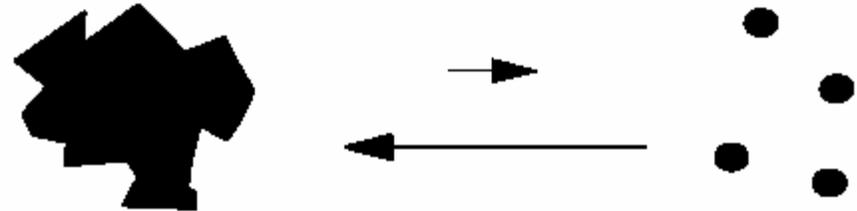


Resistente a Degradación
Anaerobica

Biodisponibilidad de Compuestos Hidrofóbicos

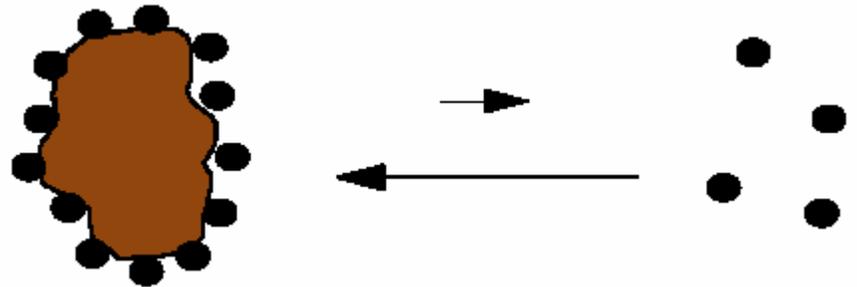
Tipos de Limitaciones en Biodisponibilidad

→ Compuesto hidrofóbico con baja solubilidad acuosa



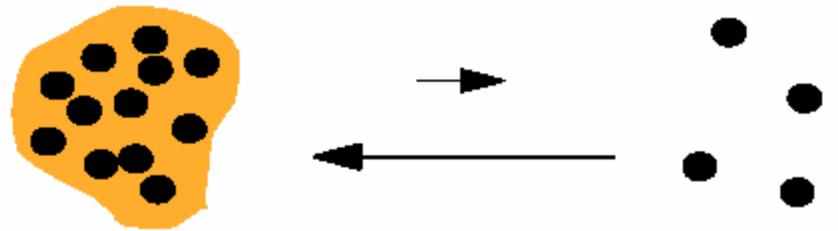
Precipitado en suspensión

→ Compuesto con Log P elevado → se adsorbe a partículas del suelo o sedimento



Adsorción a partículas de suelo

→ Compuesto con Log P elevado → se absorbe en las fases líquidas no acuosas (NAPL)



Absorción por NAPL

Biodisponibilidad de Compuestos Hidrofóbicos

- Tasa de biodegradación controlada por la tasa de disolución

$$r_{TA} = K_L a (C_s - C_b)$$

Ecuación de disolución

Donde: r_{TA} = tasa de disolución ($\text{mg L}^{-1} \text{s}^{-1}$):

K_L = coeficiente de transferencia de masas (m s^{-1})

a = superficie específica ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$)

C_s = solubilidad acuosa máxima

C_b = concentración actual

→ Se asume que durante la biodegradación:

$$C_s - C_b = C_s$$

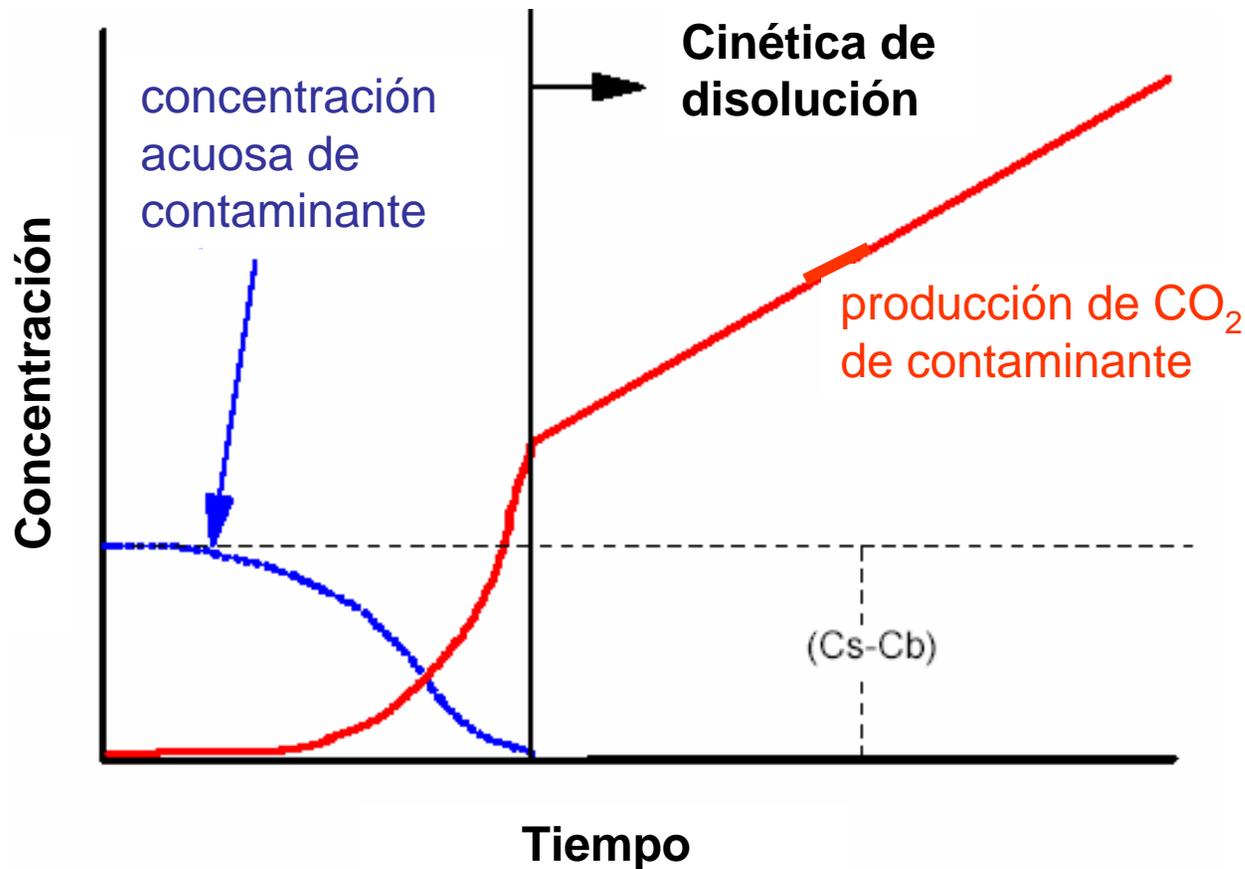
es decir, que hay biodegradación de alta afinidad

C_b se aproxima a cero

Biodisponibilidad de Compuestos Hidrofóbicos

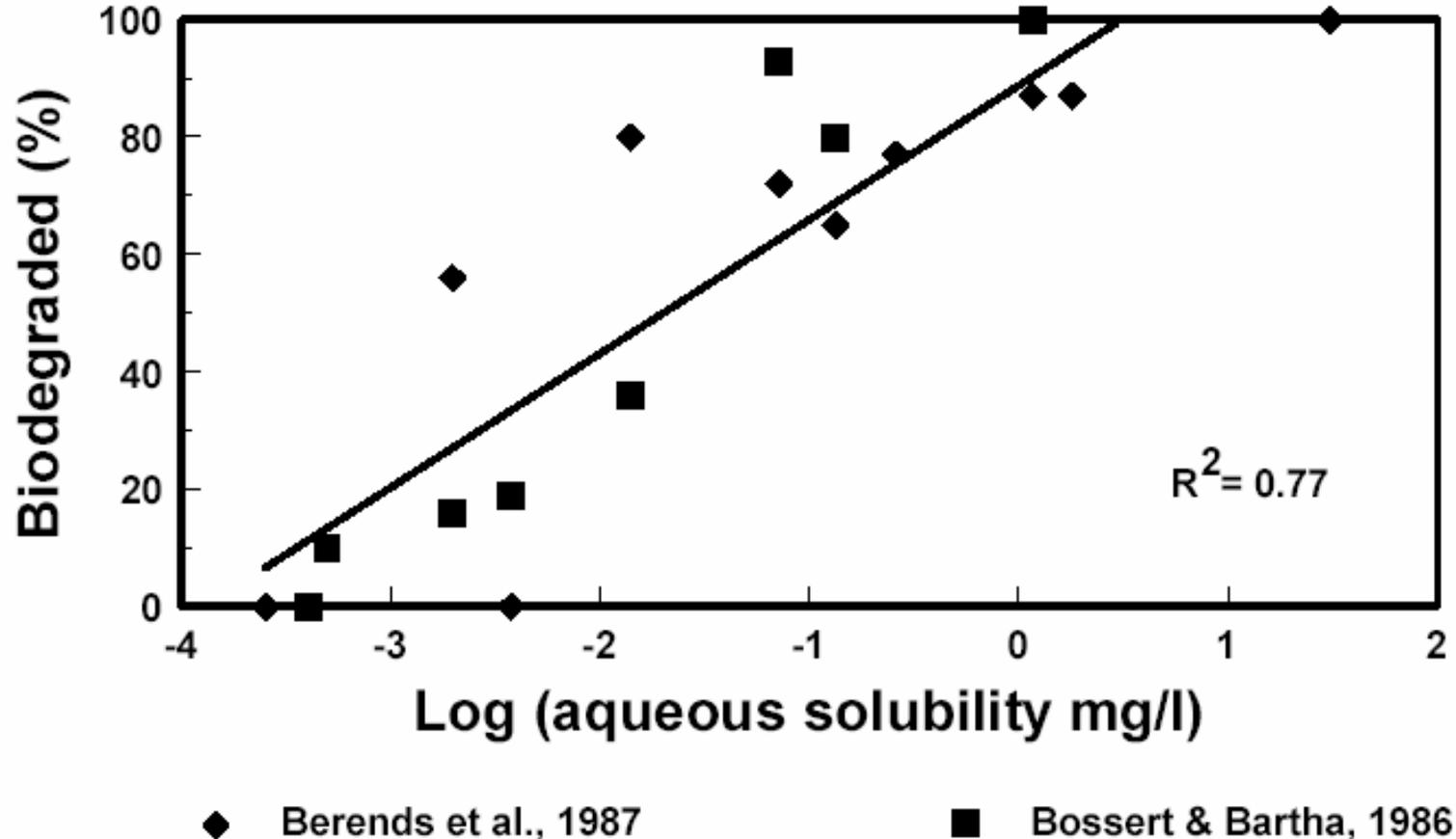
- Tasa de biodegradación controlada por la tasa de disolución

$$r_{TA} = K_L a (C_s - C_b)$$



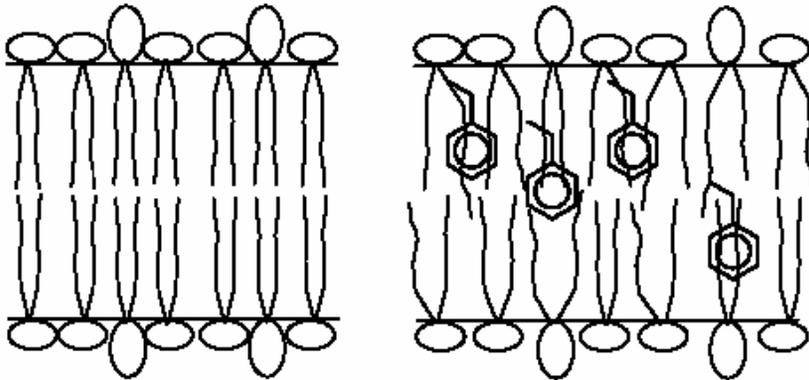
Biodisponibilidad de Compuestos Hidrofóbicos

- La Relación de la Solubilidad Acuosa de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH) con la Biodegradación de PAH después de 1.5 años de Bioremediación

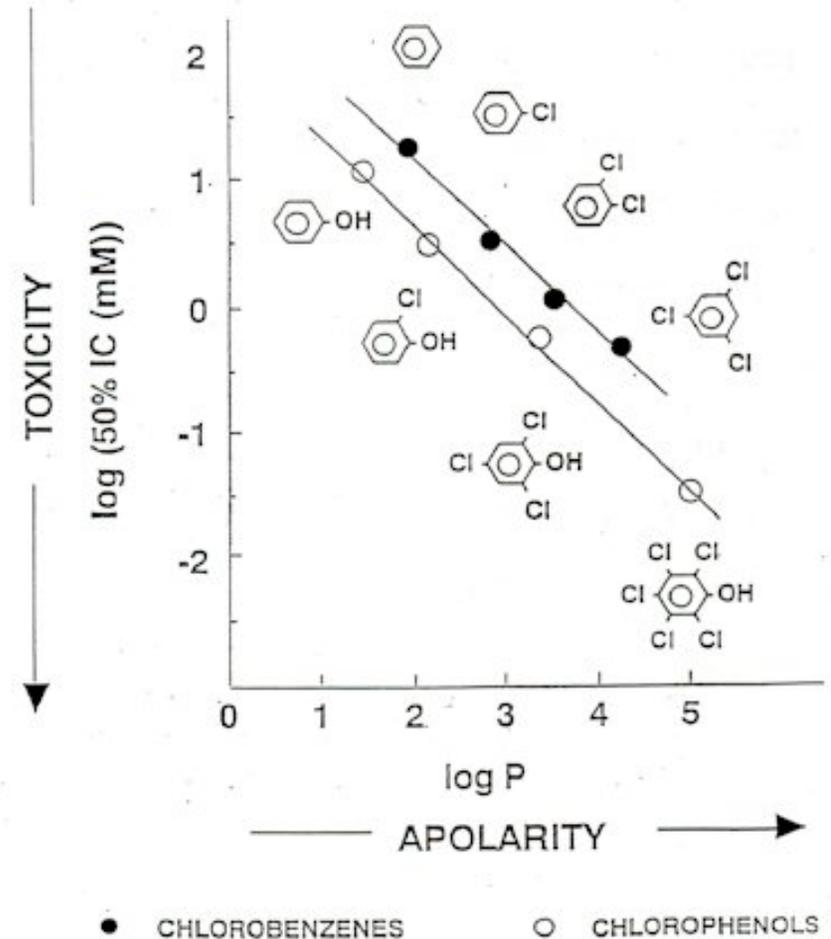


Toxicidad de Compuestos Hidrofóbicos

● Toxicidad a Membranas



Relación de hidrofobicidad (Log P) y toxicidad (concentración causante de 50% inhibición a metanogénesis (50% IC)) (Sierra *et al.* 1991)



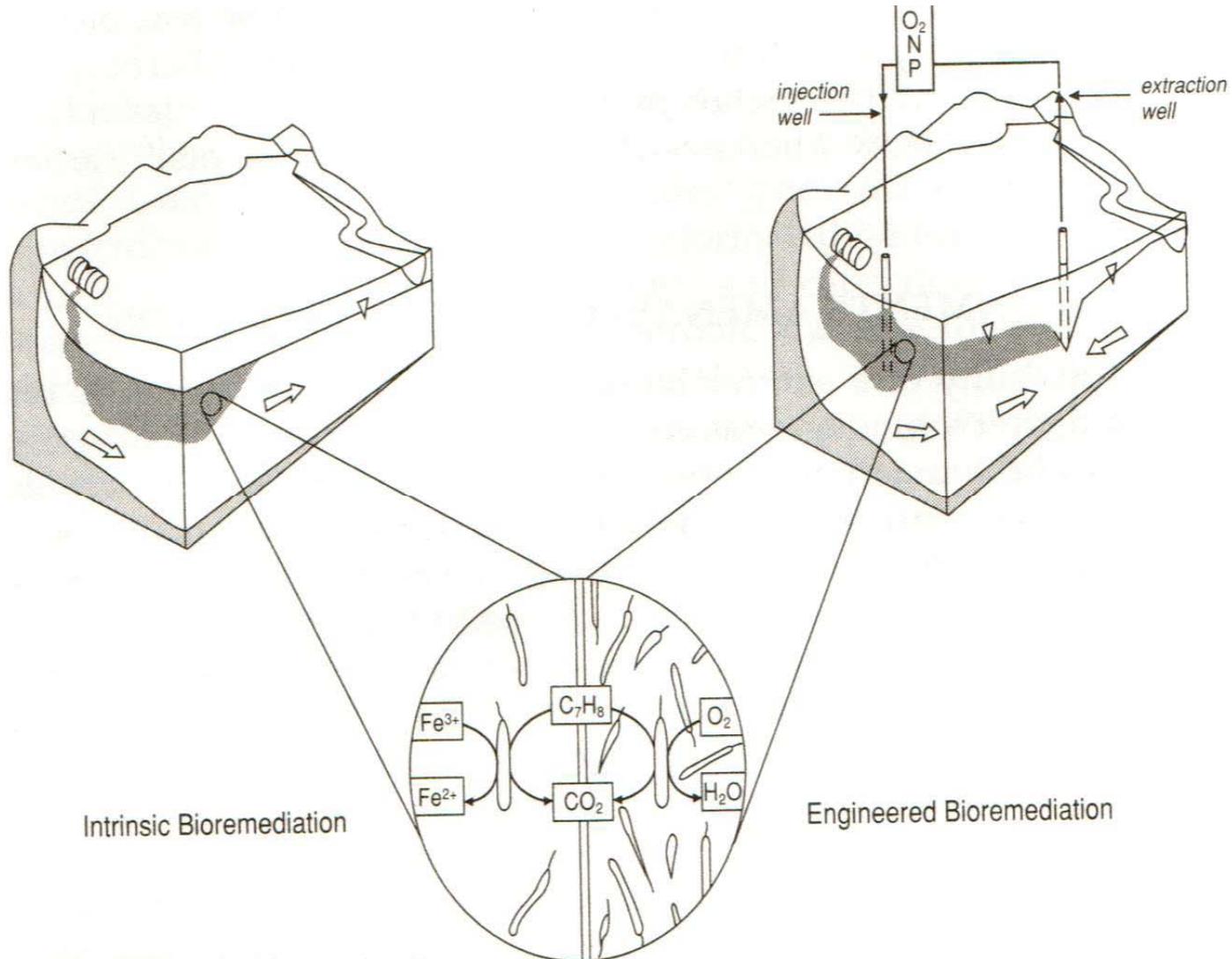
Definiciones de Bioremediación

- **Bioremediación:** La destrucción o transformación por microorganismos de contaminantes peligrosos a compuestos menos peligrosos; con el fin de limpiar un sitio contaminado (u efluente)
- **Bioremediación de Intervención Técnica:** La biodegradación o biotransformación se estimula por intervención técnica
 - ➔ Proveer **nutrientes** (*p.e.* N) y **aceptores de electrones** (*p.e.* O₂), en algunos casos **donadores de electrones** o **cosustratos**
 - ➔ Adición de **surfactantes** para aumentar la biodisponibilidad
 - ➔ En algunos casos añadir microorganismos (**bioaugmentación**) para mejorar la biodegradación

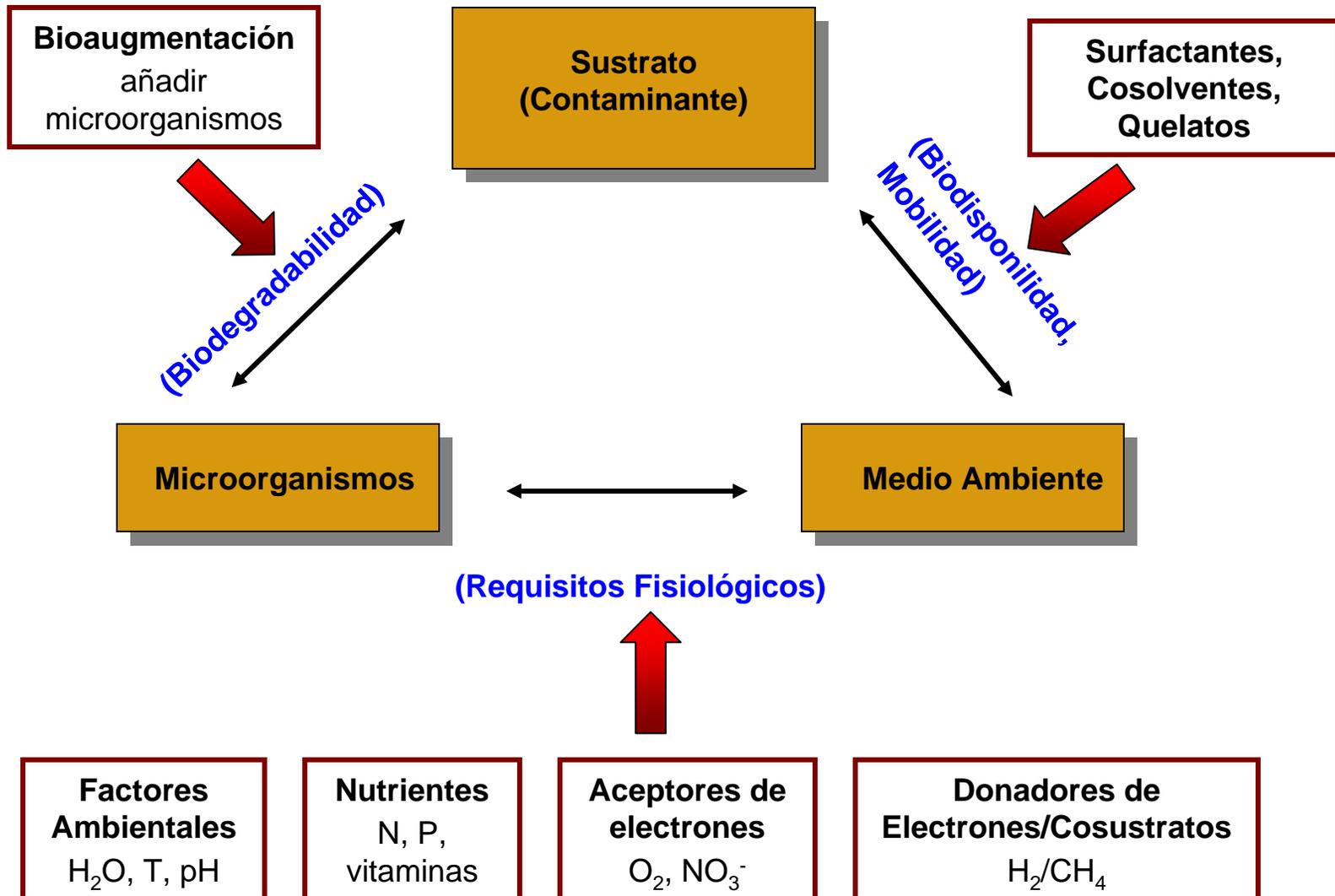
Definiciones de Bioremediación

- **Bioremediación Intrínseca:** La biodegradación o biotransformación de compuestos peligrosos sin intervención técnica. La tecnología se limita al monitoreo y predicciones del procesos naturales.
 - ➔ Típicamente la ocurrencia de biodegradación se demuestra en varios formas independientes
 - Disminución de la concentración de contaminante
 - Cambio en concentraciones de aceptores de electrones
 - Aumento de la población microbiana responsable por la degradación
 - ➔ Los procesos de bioremediación intrínsecos suelen ser anaeróbicos
- **Atenuación Natural:** El concepto de bioremediación expandido para incluir otros procesos naturales además de la biodegradación (dilución, adsorción, volatilización, reacciones químicas)

Bioremediación de Intervención Técnica comparada con Bioremediación Intrínseca



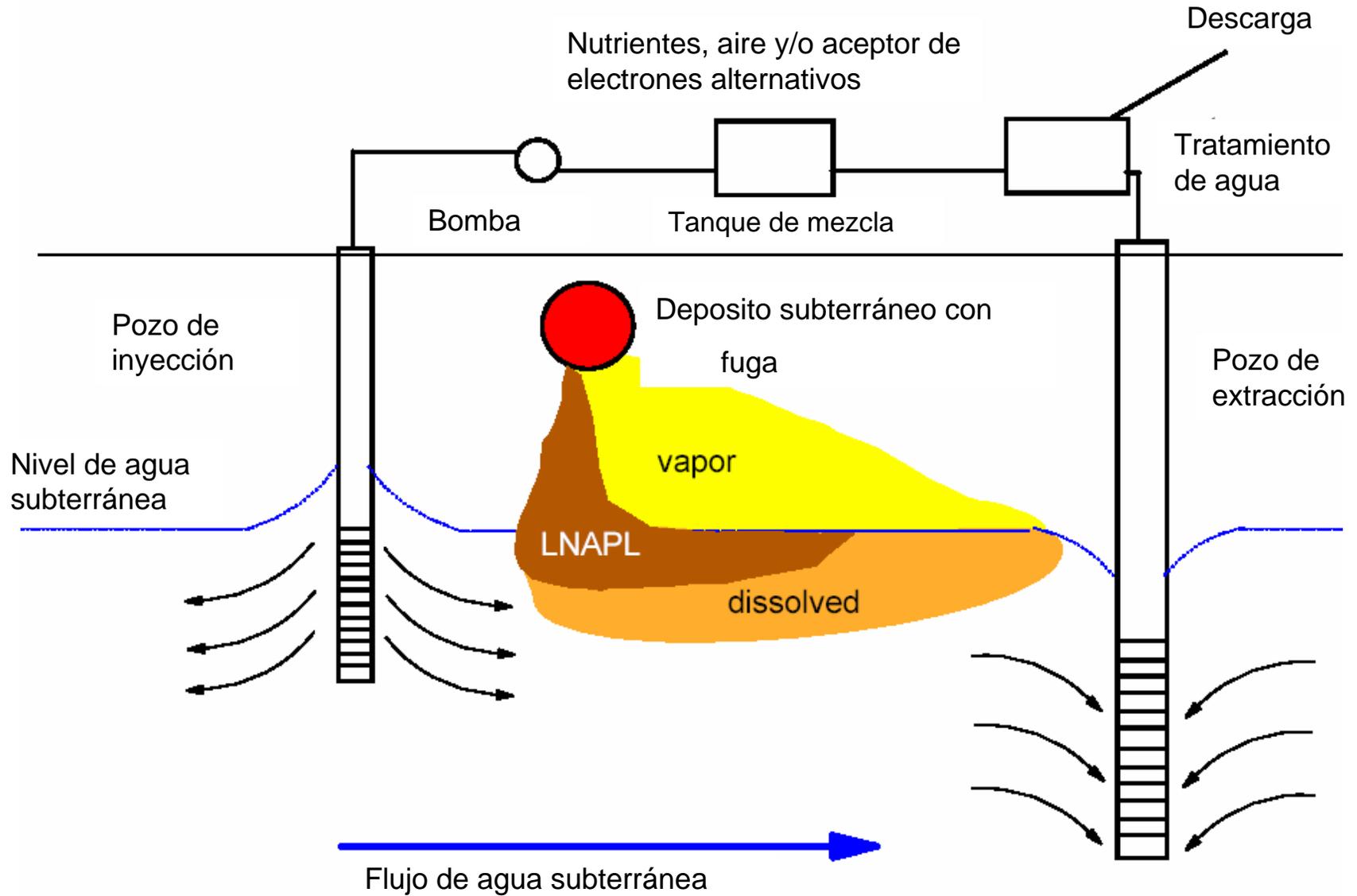
Interrelación de Componentes que Determina el Éxito de Bioremediación



Tipos de Bioremediación

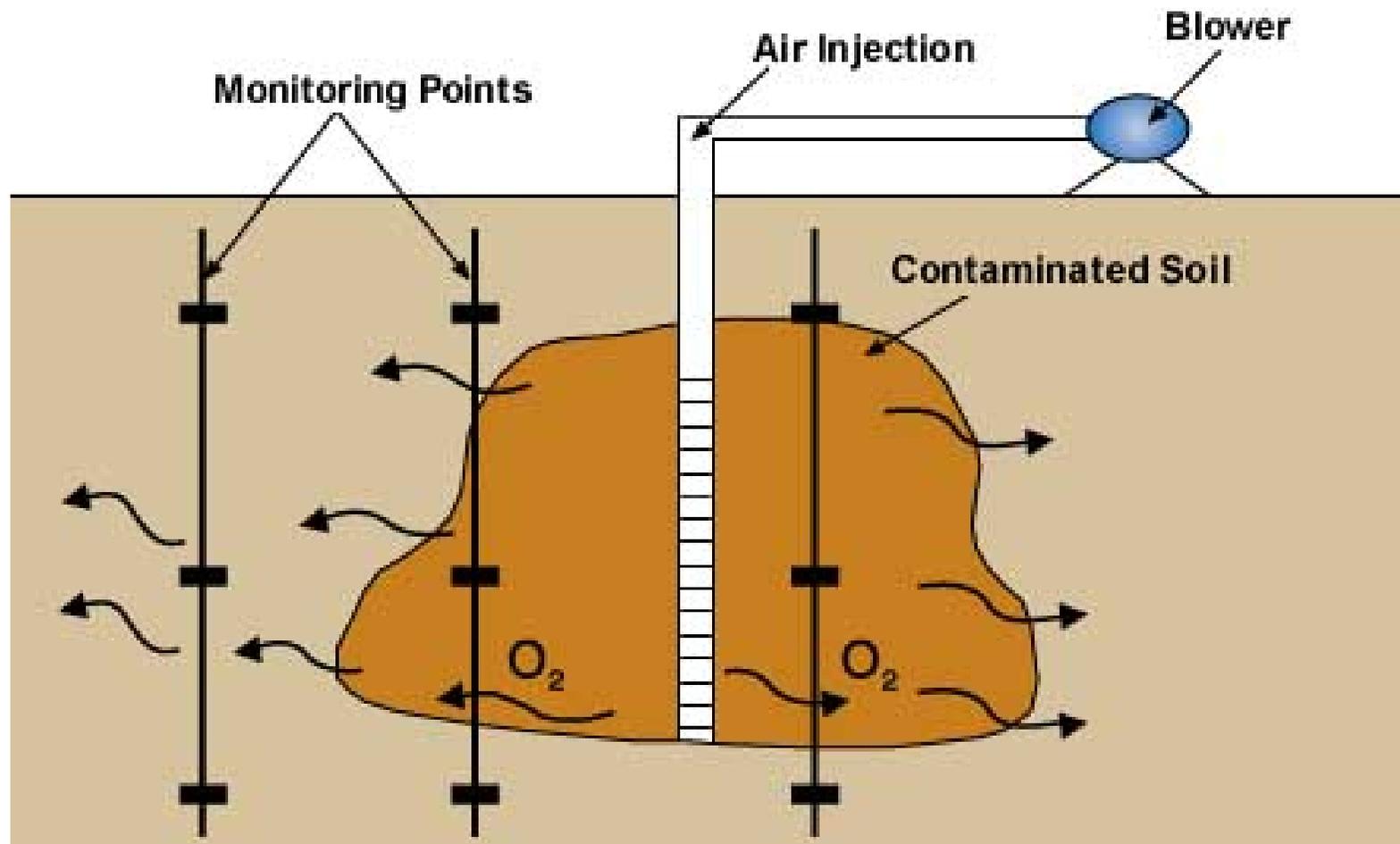
- ***In Situ***: El tratamiento de agua subterránea o suelo sin excavar. Típicamente se trata de la inyección de nutrientes y aceptores de electrones en pozos de infiltración combinados con pozos de extracción para controlar la zona hidráulica
- **Bioventilación**: Una forma de bioremediación *in situ* - Se inyecta y extrae aire en lugar de agua. Aplicado a zonas vadosas.
- **Pilas Biológicas**: El tratamiento de suelos en pilas con suministro activo de aire, humedad y nutrientes. Típicamente se añade un material poroso ligero para facilitar la aeración.
- **Barreras Biológicas**: Una trinchera para interceptar y tratar una pluma contaminada. La trinchera se rellena con materiales que estimulan la actividad biológica.

In Situ Bioremediación



Bioventilación

TYPICAL BIOVENTING SYSTEM



Pila Biológica



Barrera Biológica

