

# Biodegradación de Contaminantes Orgánicos Peligrosos: Introducción



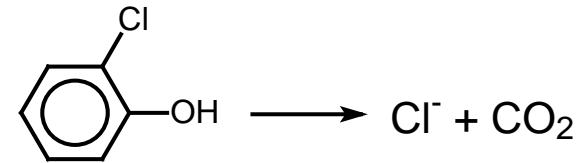
**UPIBI-IPN, Carrera: Ingeniería Ambiental- Unidad 1- Introducción.  
Febrero 2008**

# Definiciones de Biodegradación

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

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

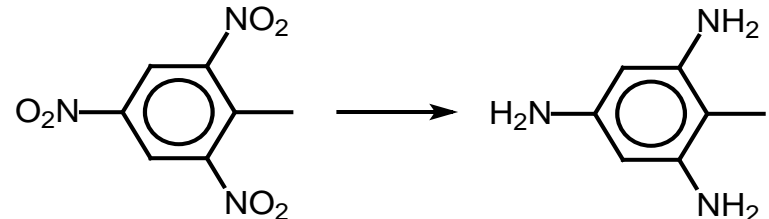
→ p.e. clorofenol a HCl y CO<sub>2</sub>



→ Típicamente el compuesto utilizado como sustrato primario es mineralizado

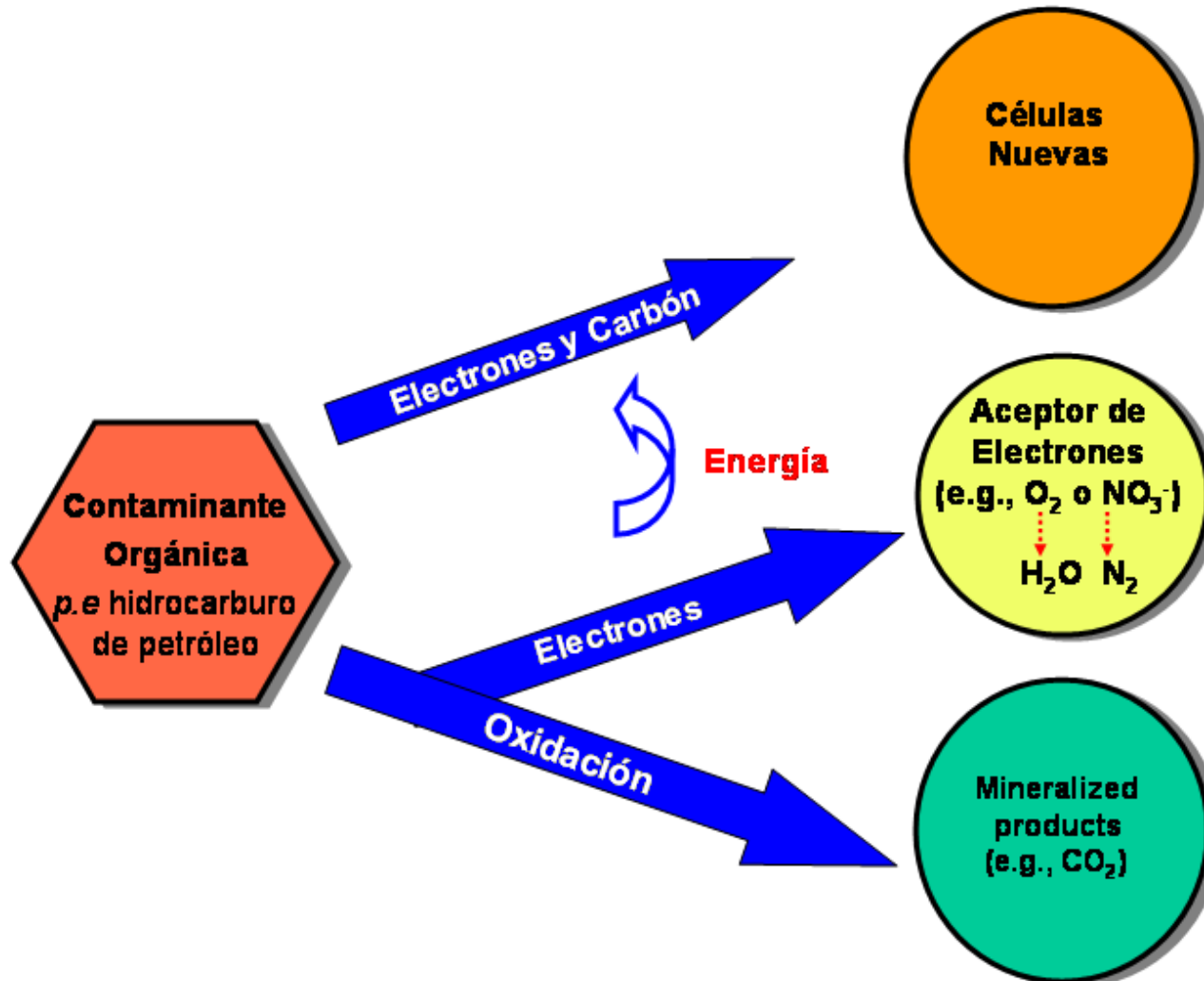
- **Biotransformación:** Transformación de contaminante por un proceso biológico

→ 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

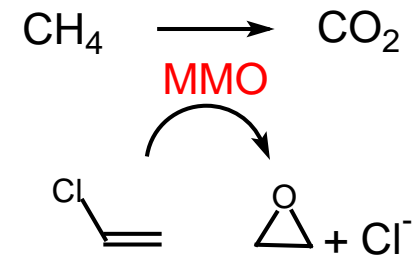


# Definiciones de Biodegradación

- **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<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Fe<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>2</sub>**

→ Aceptor de electrones se reduce biológicamente **O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> → N<sub>2</sub>; Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> → H<sub>2</sub>S; CO<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub>**

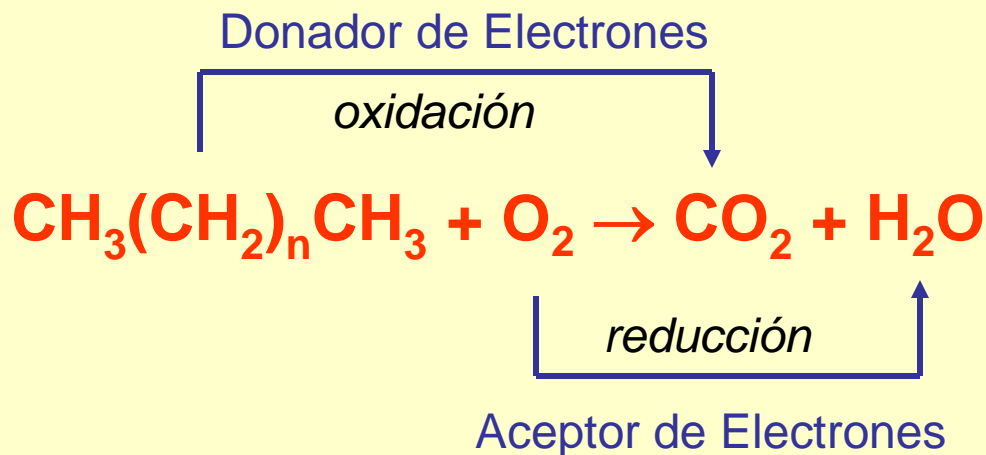
# Definiciones de Biodegradación

- **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 biorremediación**

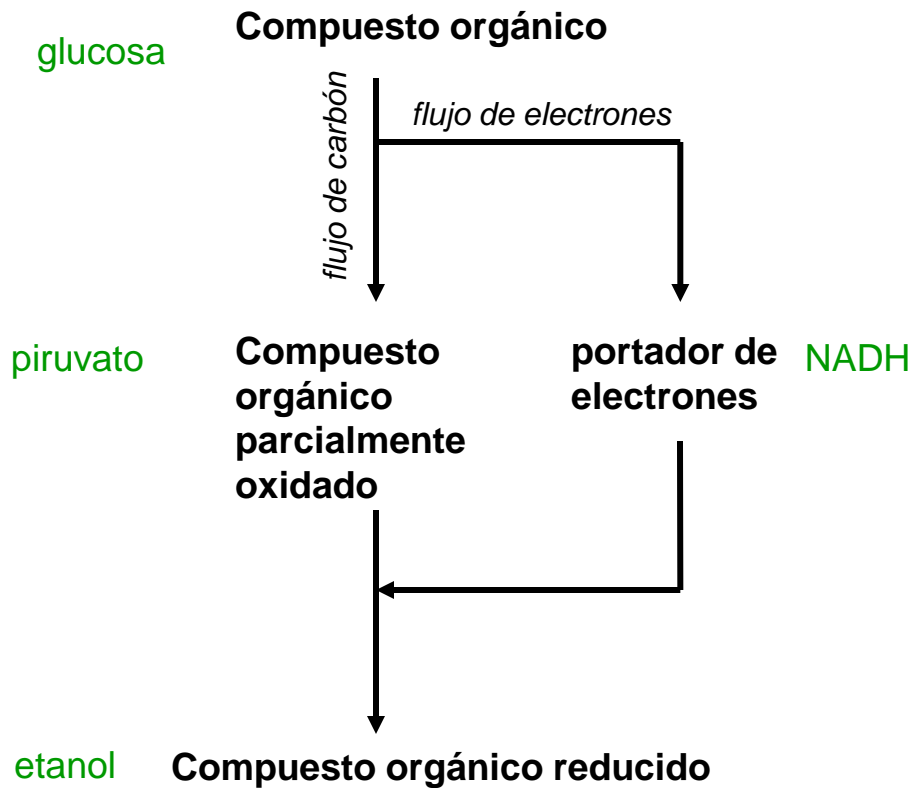


# Terminología: Aceptores de Electrones

- **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<sub>2</sub> (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*

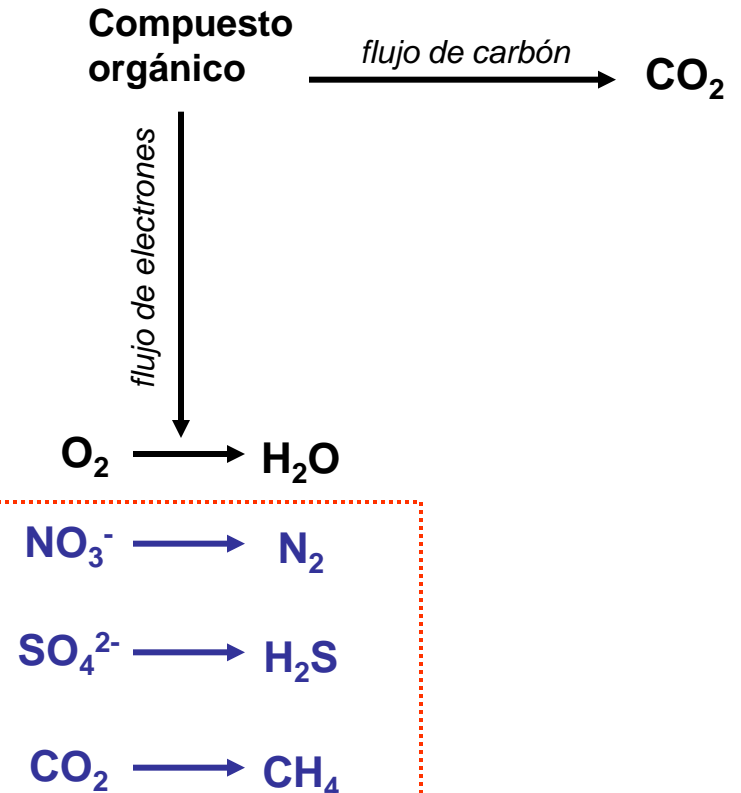
# Esquema General de Fermentación y Respiración

## Fermentación



anaeróbica

## Respiración



# Terminología: Desclorinación

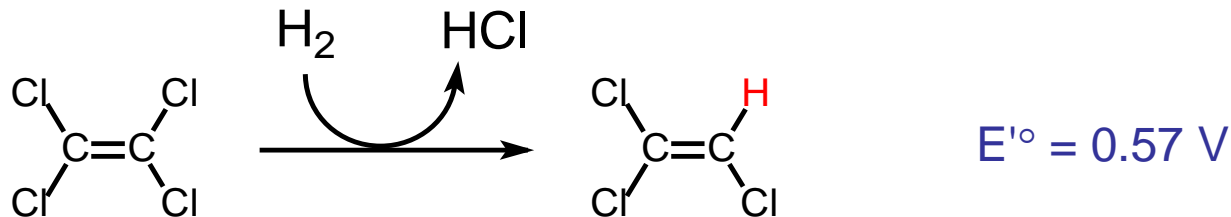
- **Desclorinación Reductiva** : Una reacción biológica en que un grupo cloro es reemplazado por un grupo de hidrógeno

➔ 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

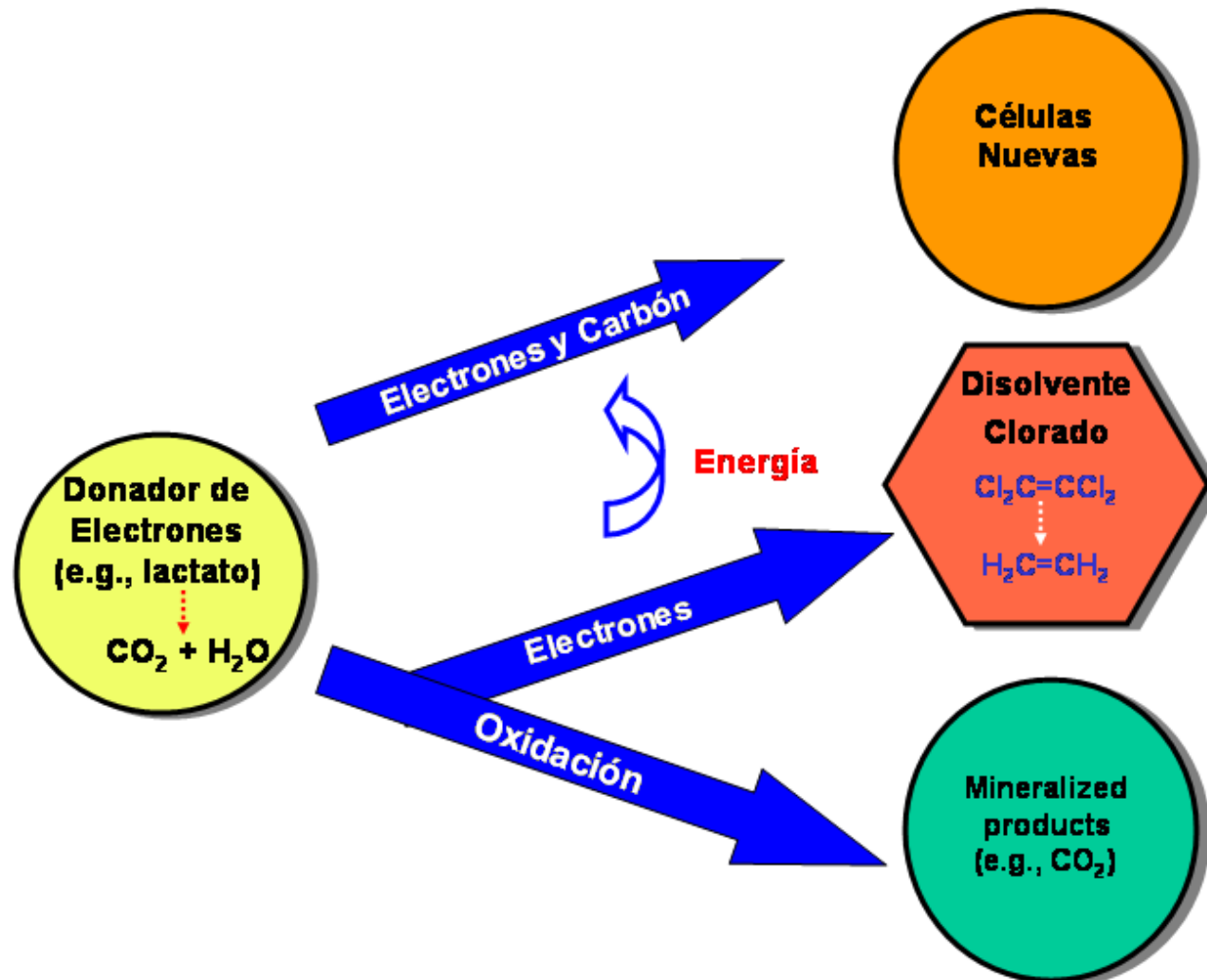
➔ Requiere donadores de electrones simples (p.e.  $\text{H}_2$ )



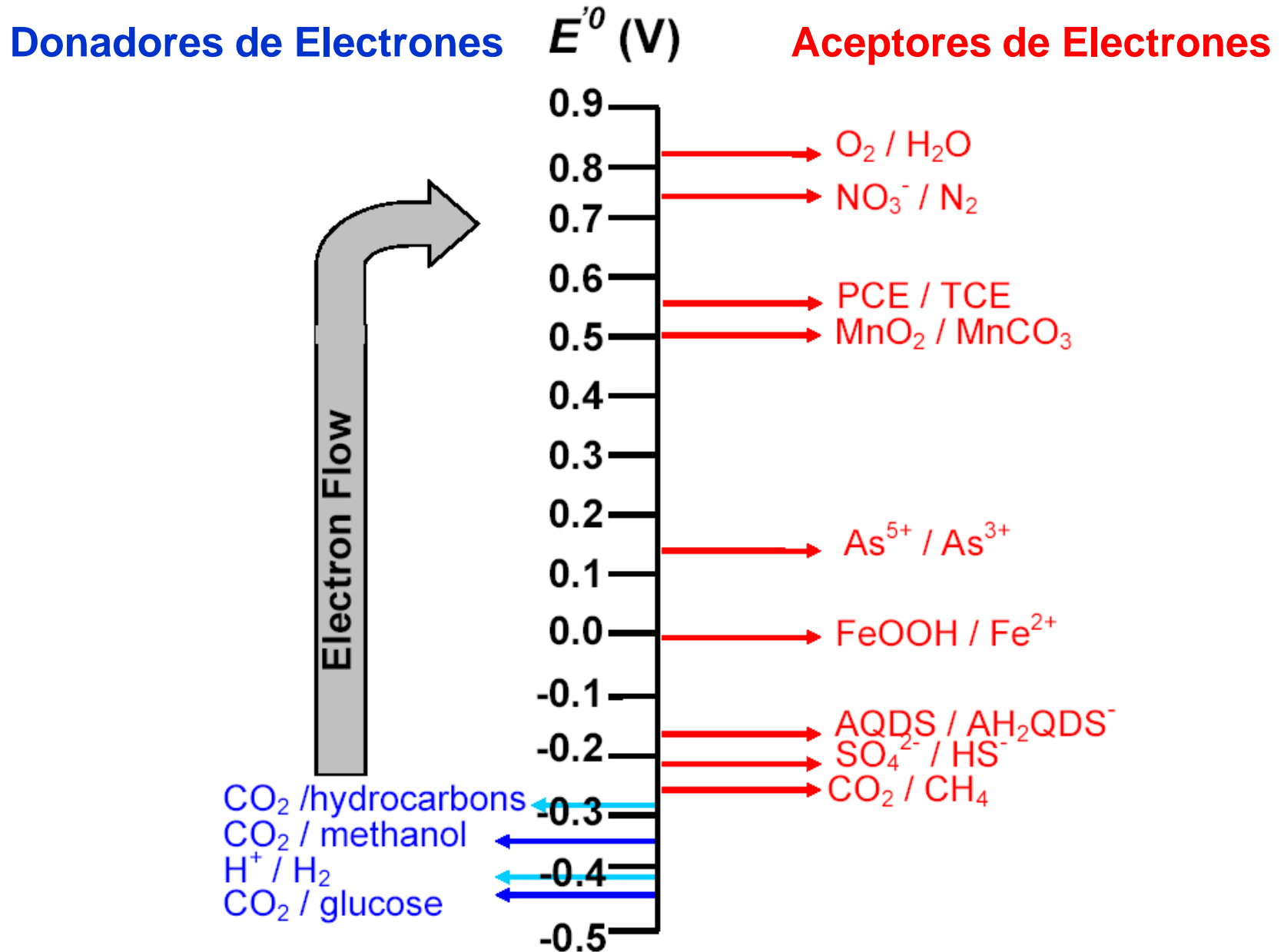


# Esquema General de Biodegradación

- **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 Energía Libre de Gibbs Estandarizado ( $\Delta G^{\circ}$ )

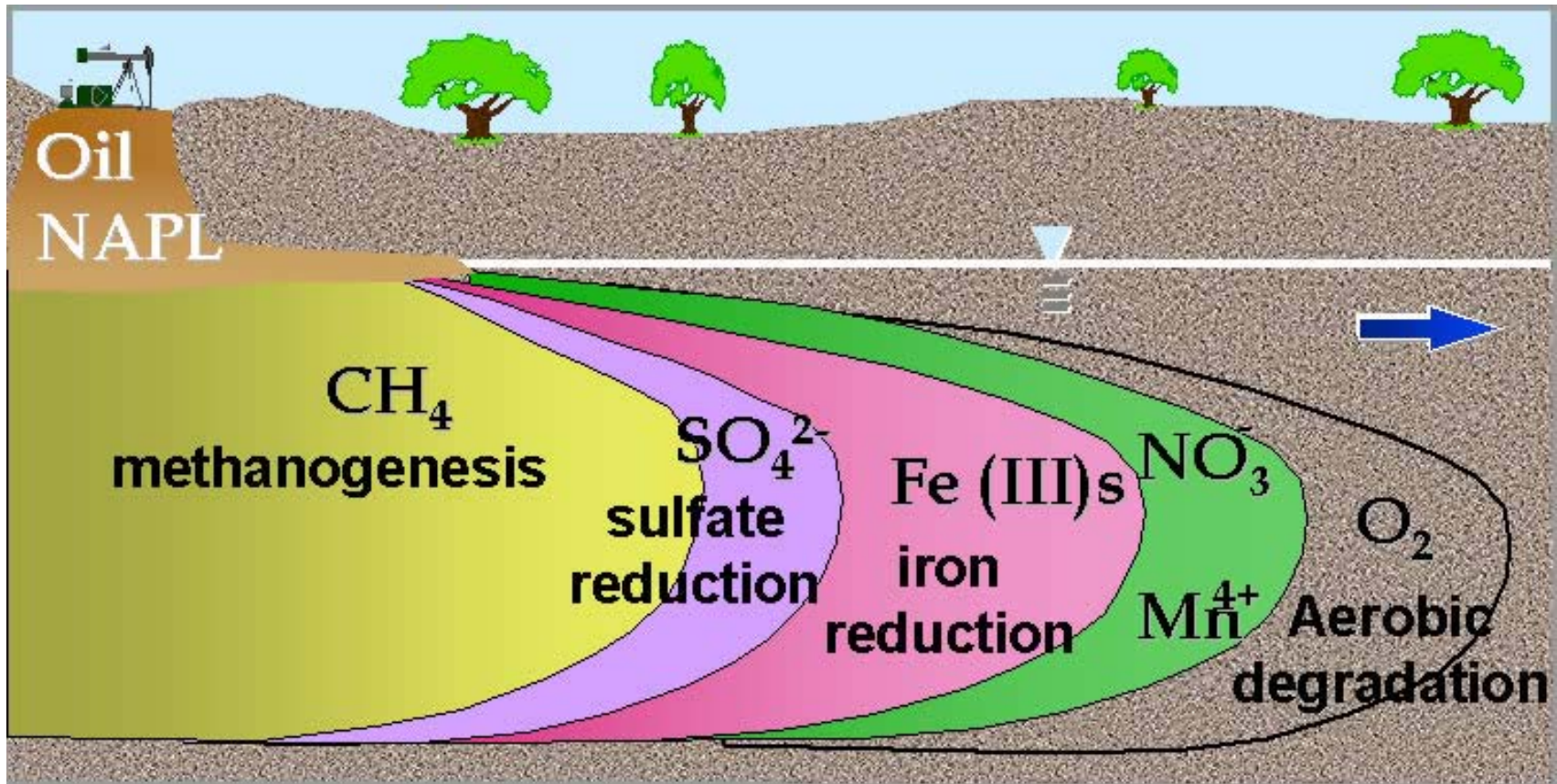
$$\Delta G^{\circ} = -n \times f \times \Delta E^{\circ}$$

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ} \text{ eceptor} - E^{\circ} \text{ donador}$$

$f$  = constante faraday, 96.48 kJ/V·e<sup>-</sup> eq

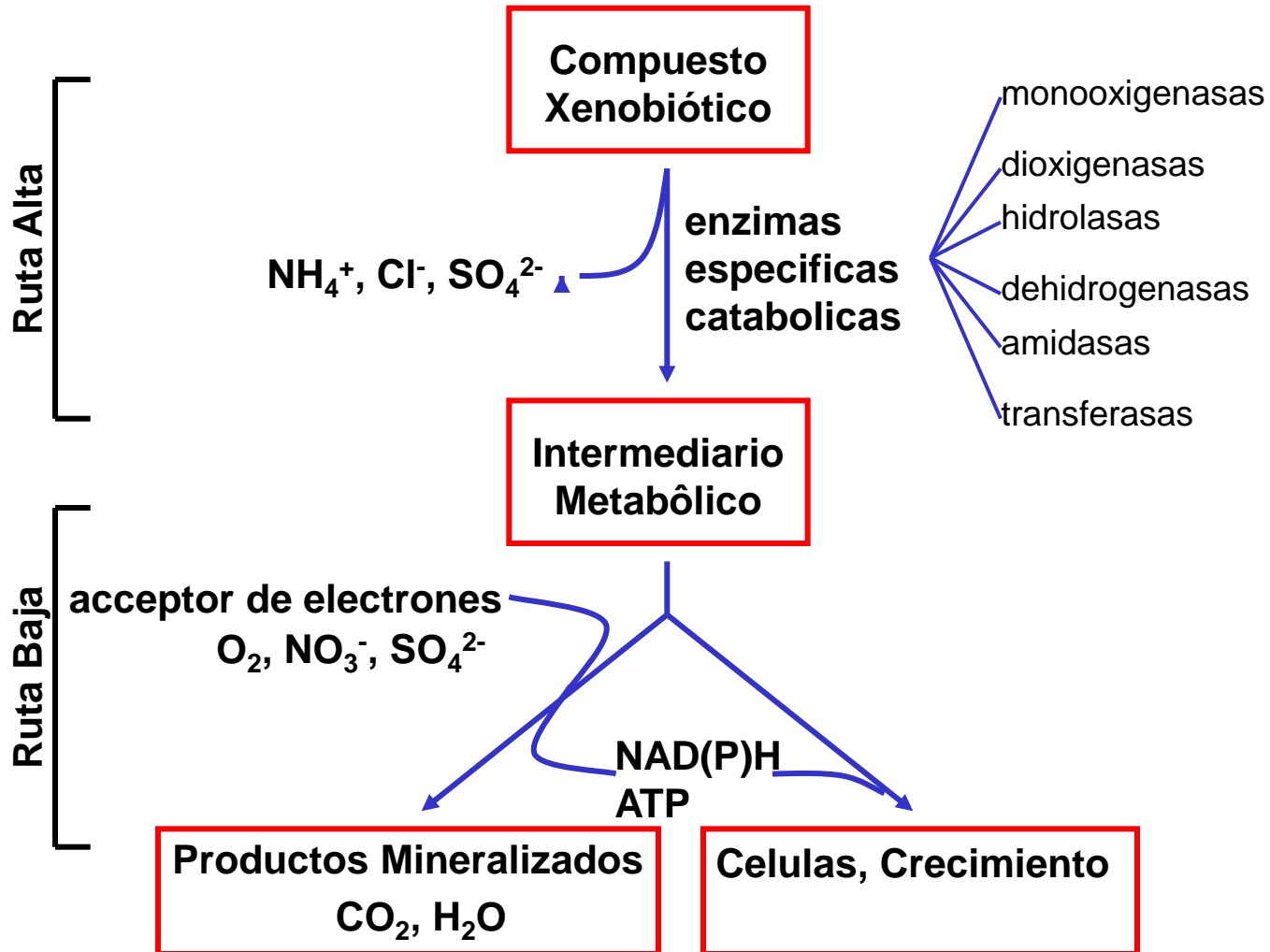
$n$  = # equivalentes electrones (e<sup>-</sup> eq) transferido

# 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

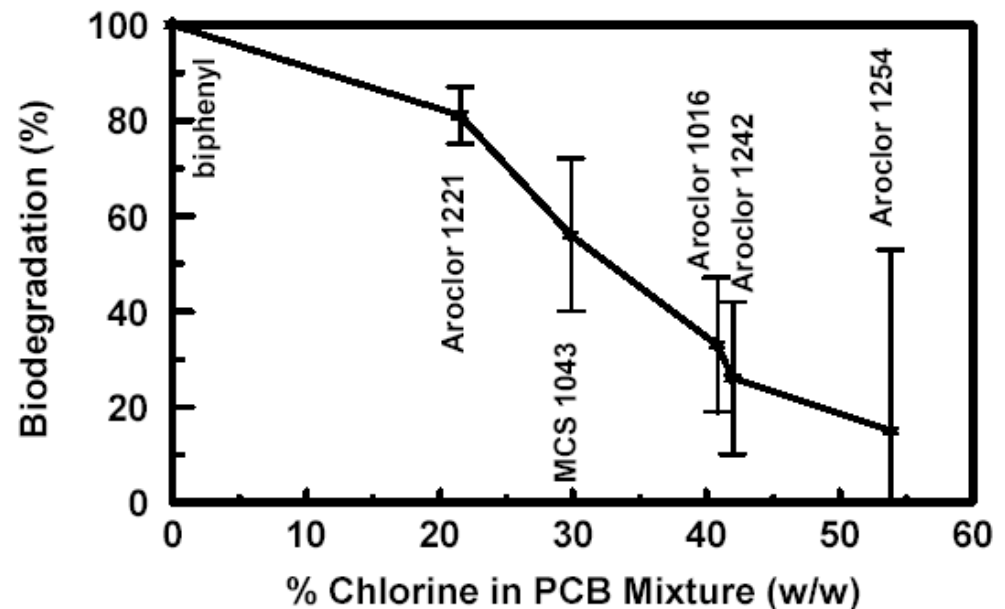
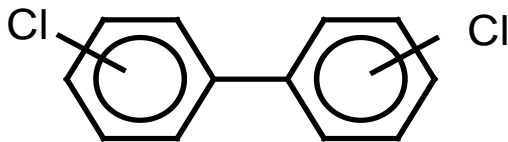
- **Competición con Reacción Química**
  - ➔ Polimerización oxidativa a compuestos humicos inertes
- **Factor Ambiental Limitante**
  - ➔ Concentración de sustrato (contaminante) demasiado bajo
  - ➔ Limitación de nutriente, vitamina , aceptor de electrones o cosustrato
  - ➔ Extremo en temperatura, 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 disminuyan con el aumento de grupos nitro ( $R-NO_2$ )
  - ➔ Tasas disminuyan con el aumento de grupos cloro ( $R-Cl$ )
  - ➔ Tasas disminuyan con el aumento de grupos azo ( $R-N=N-R$ )
  - ➔ Tasas disminuyan con el aumento de grupos sulfonato ( $R-SO_3^-$ )

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



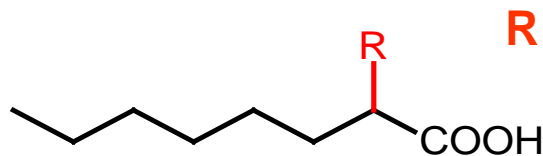


# Tendencias Generales Estructura-Biodegradación

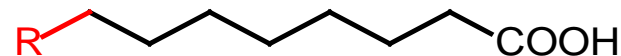
## Parte I: Tendencias Aeróbicas (continuación)

### ● Posición de grupo sustituyente

➔ Carbón terminal ( $\omega$ ) comparado con carbón  $\alpha$  o  $\beta$



degradación lenta

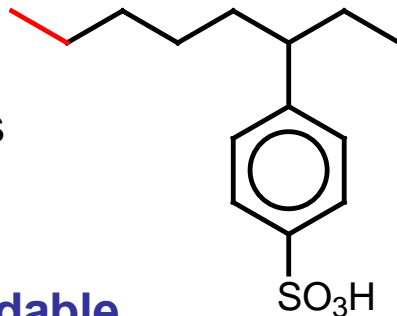


degradación rápida

### ● Ramificación

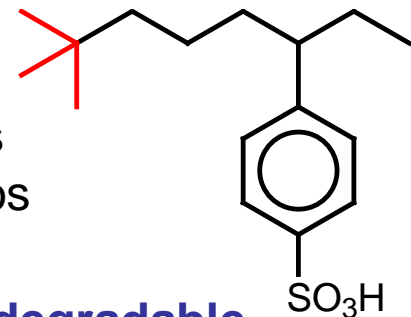
➔ Aumento en la ramificación ---- aumenta la resistencia a biodegradación

Alkyl sulfonatos lineares



biodegradable

Alkyl sulfonatos ramificados



poco biodegradable

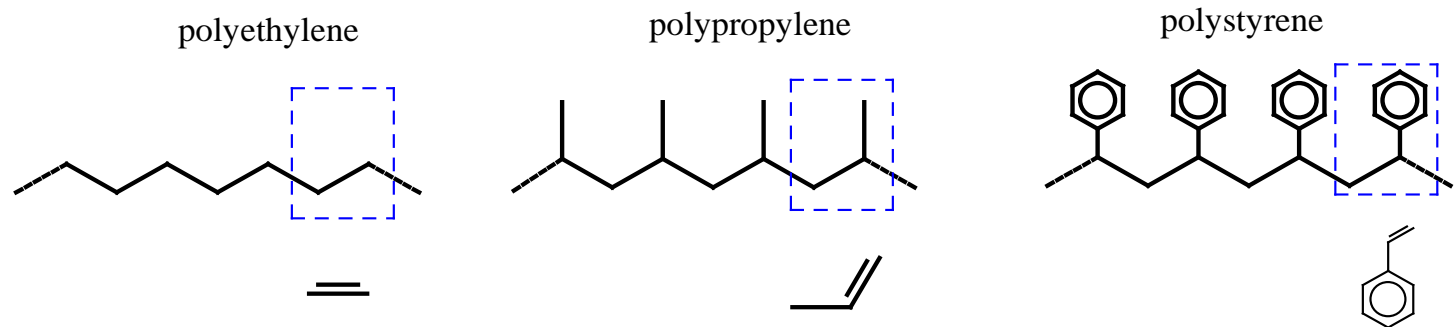
# Tendencias Generales Estructura-Biodegradación

## 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 <sup>-1</sup> )	Crecimiento
control	56,000	-
400	19,000	-/+
450	12,000	-/+
500	2100	++
535	1000	+++

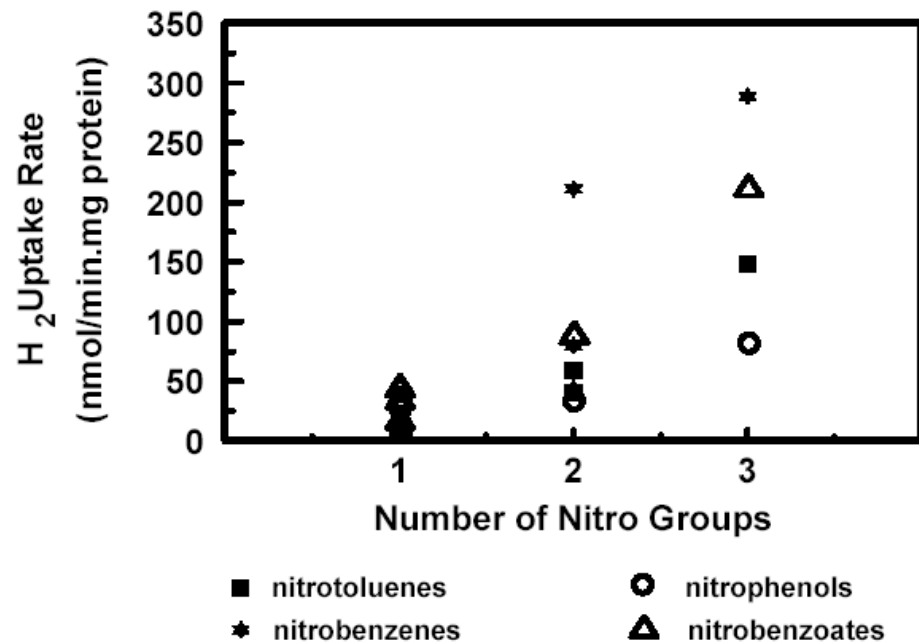
# Tendencias Generales Estructura-Biodegradación

## Parte II: Tendencias Anaeróbicas

- Aumento en el número de grupos atrectores 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)

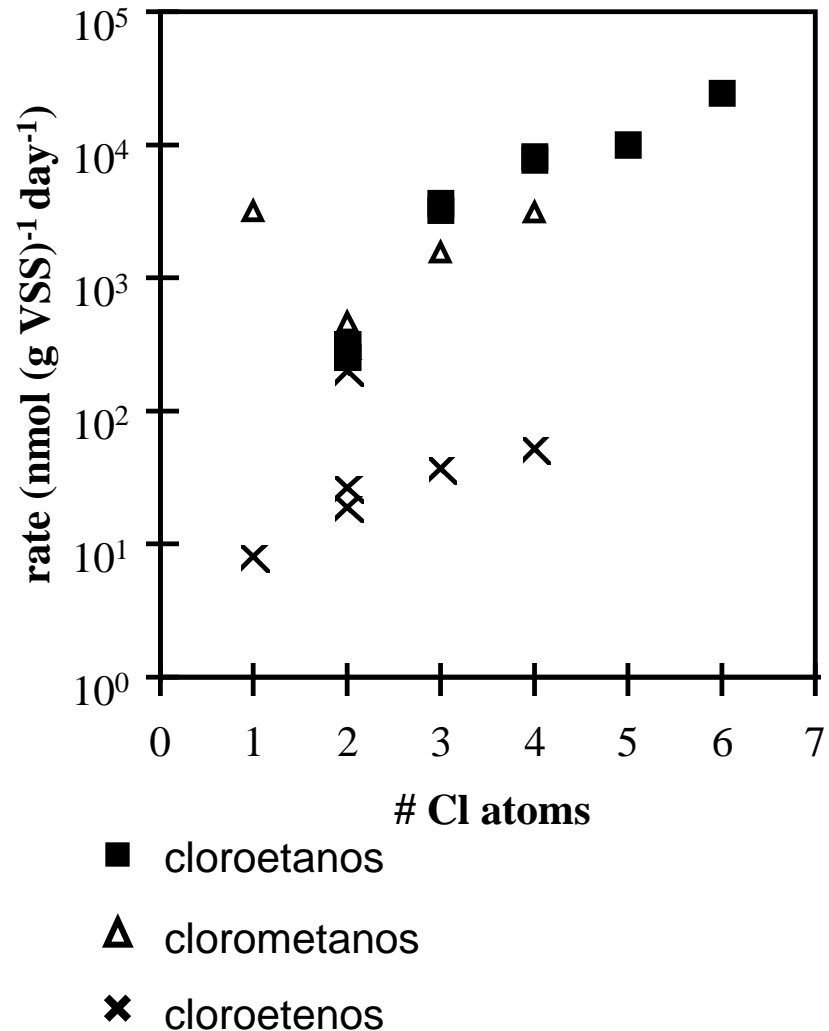


# Tendencias Generales Estructura-Biodegradación

## Parte II: Tendencias Anaeróbicas (continuación)

### Ejemplo: Disolvente Clorados

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



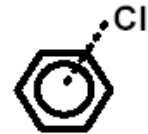
# Tendencias Generales Estructura-Biodegradación

## Parte II: Tendencias Anaeróbicas (continuación)

**Ejemplo: Aromáticos Clorados**

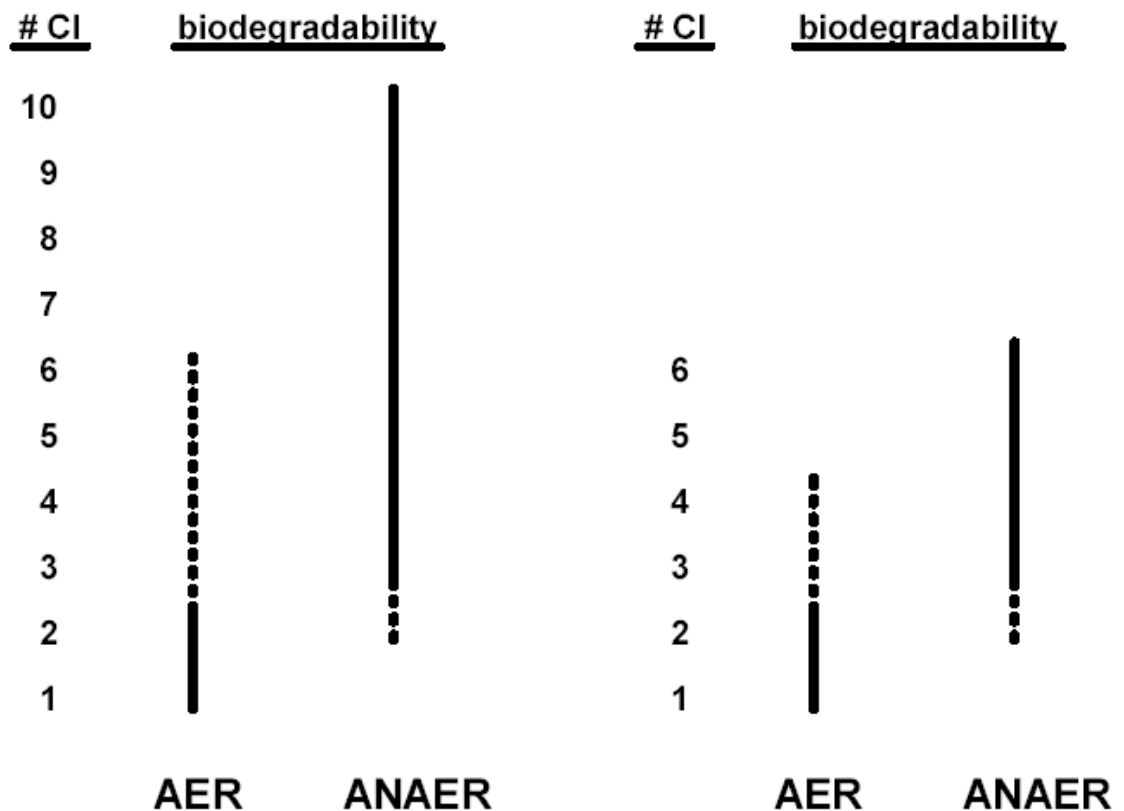


polychlorobiphenyls



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)

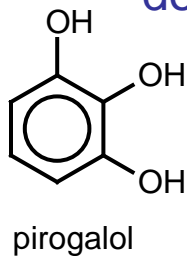
$\text{CH}_4$   
metano

  
butano

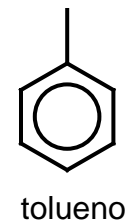
$\text{C}=\text{C}$   
eteno

  
hexadecano

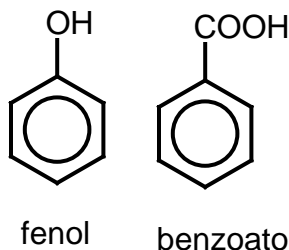
➔ Biodegradación anaeróbica de compuestos aromáticos en función del grado de sustitución



**Degradado muy rapido**  
**Sin Fase de Latencia**



**Degradado a veces**  
**Fase de Latencia Largo**



**Degradados rapidos**  
**Pequeño Fase de Latencia**

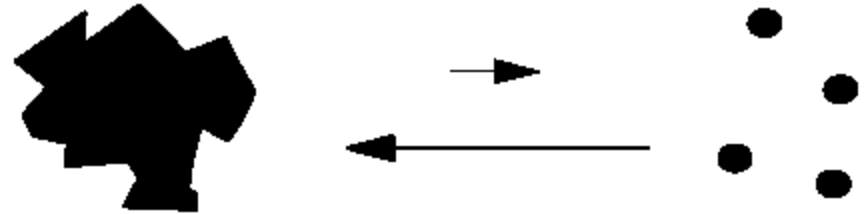


**Resistente a Degradación**  
**Anaerobica**

# Biodisponibilidad de Compuestos Hidrofóbicos

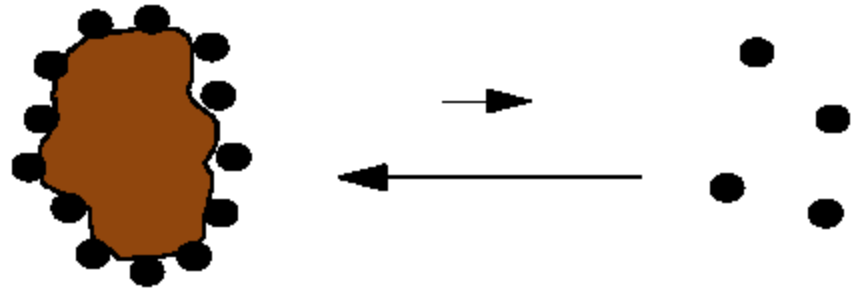
## Tipos de Limitaciones en Biodisponibilidad

→ Compuesto hidrofóbico con baja solubilidad acuosa



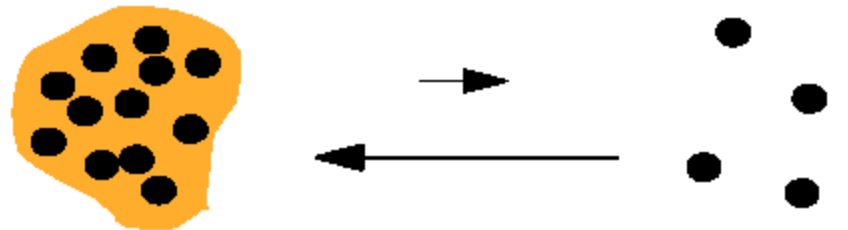
Precipitado en suspensión

→ 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 ( $\text{m s}^{-1}$ )

$a$  = 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

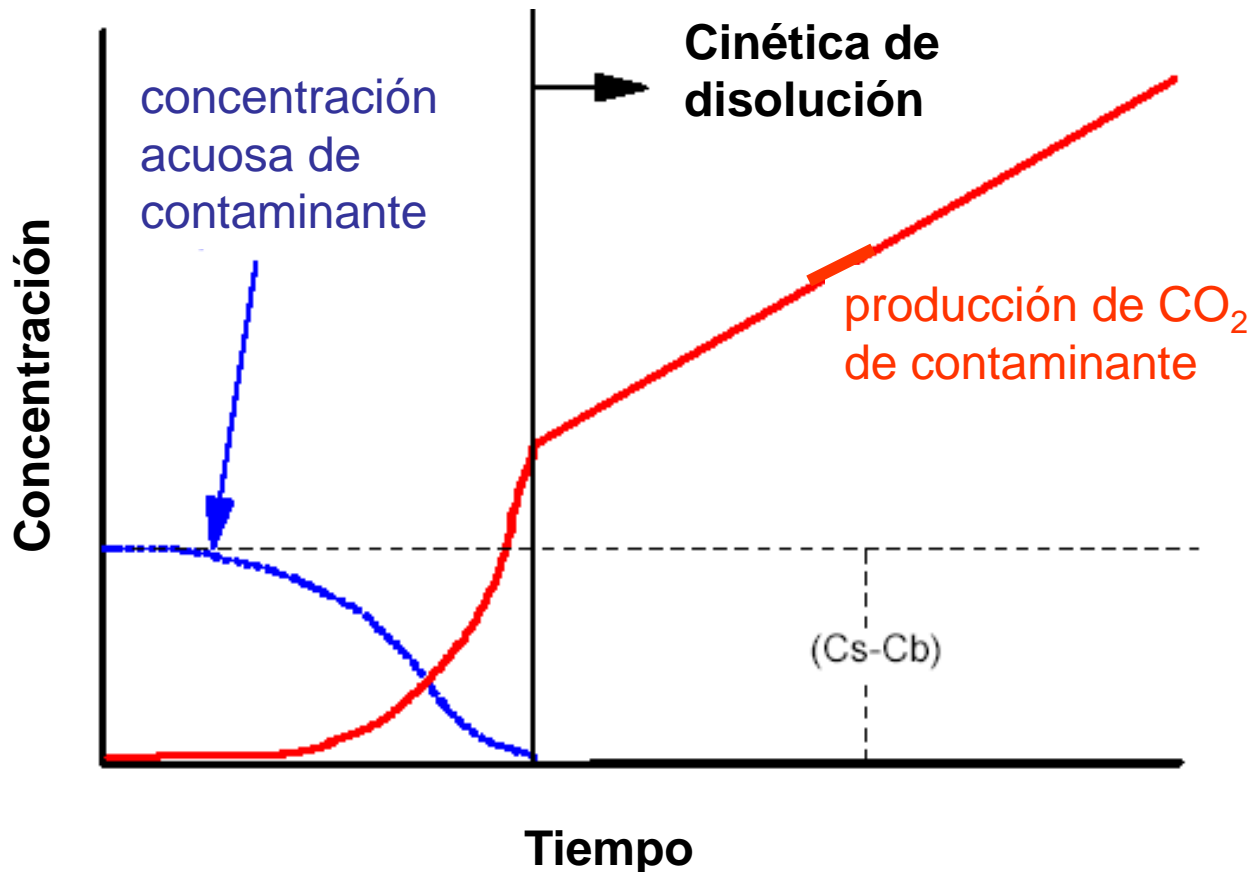
$C_b$  se aproxima a cero



# Biodisponibilidad de Compuestos Hidrofóbicos

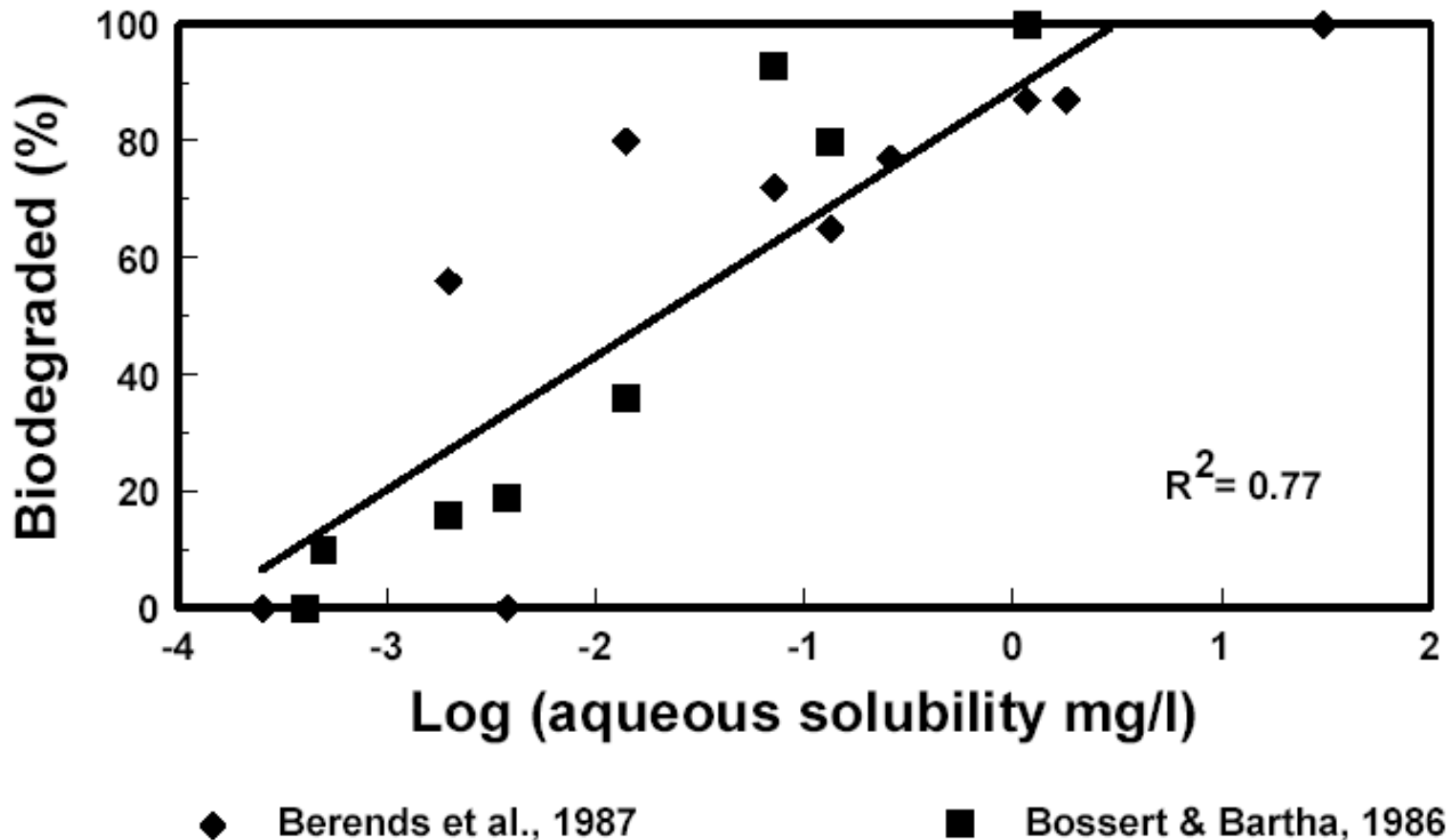
- Tasa de biodegradación controlada por la tasa de disolución

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



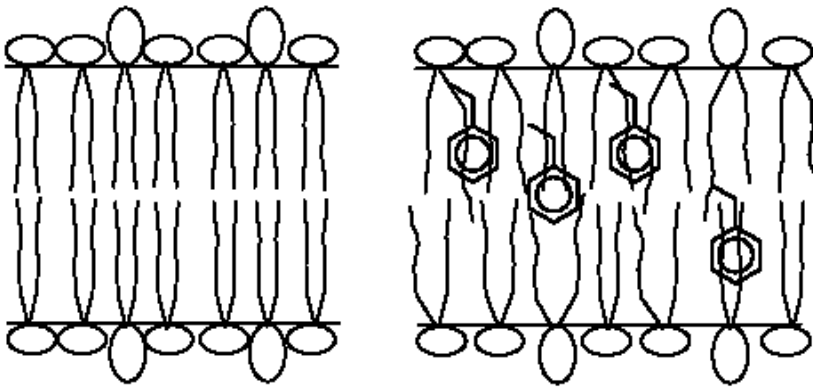
# Biodisponibilidad de Compuestos Hidrofóbicos

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

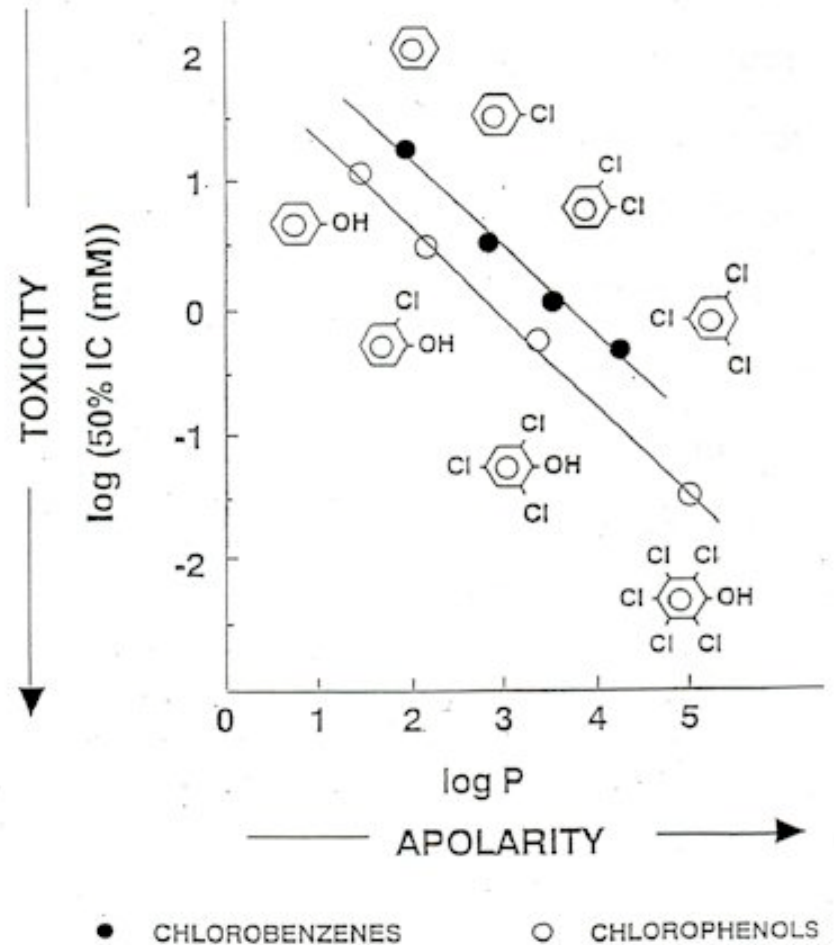


# Toxicidad de Compuestos Hidrofóbicos

## ● Toxicidad a Membranas



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



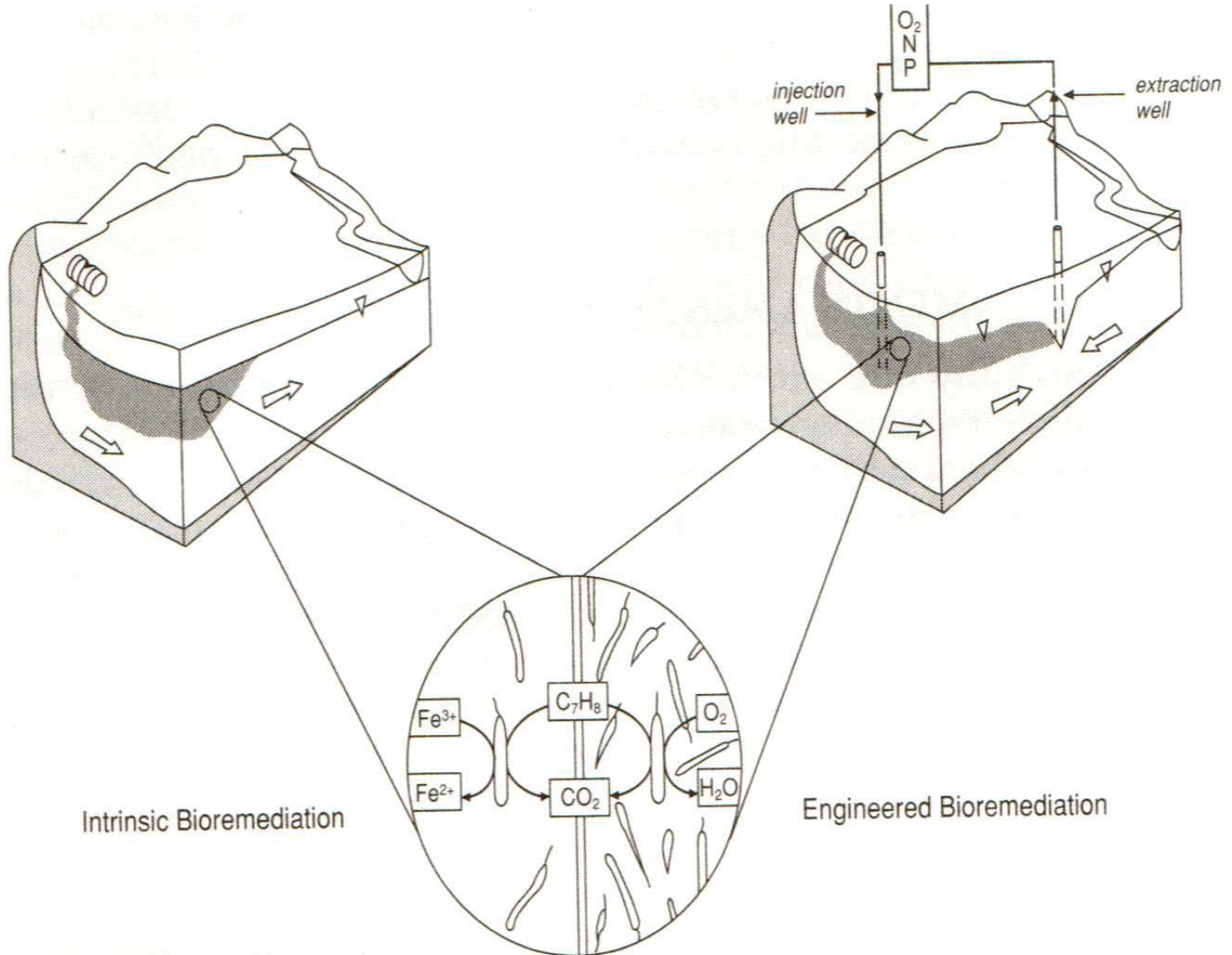
# Definiciones de Biorremediación

- **Biorremediación:** La destrucción o transformación por microorganismos de contaminantes peligrosos a compuestos menos peligrosos; con el fin de limpiar un sitio contaminado (u efluente)
- **Biorremediación de Intervención Técnica:** La biodegradación o biotransformación se estimula por intervención técnica
  - ➔ Proveer **nutrientes** (*p.e.* N) y **aceptores de electrones** (*p.e.* O<sub>2</sub>), 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

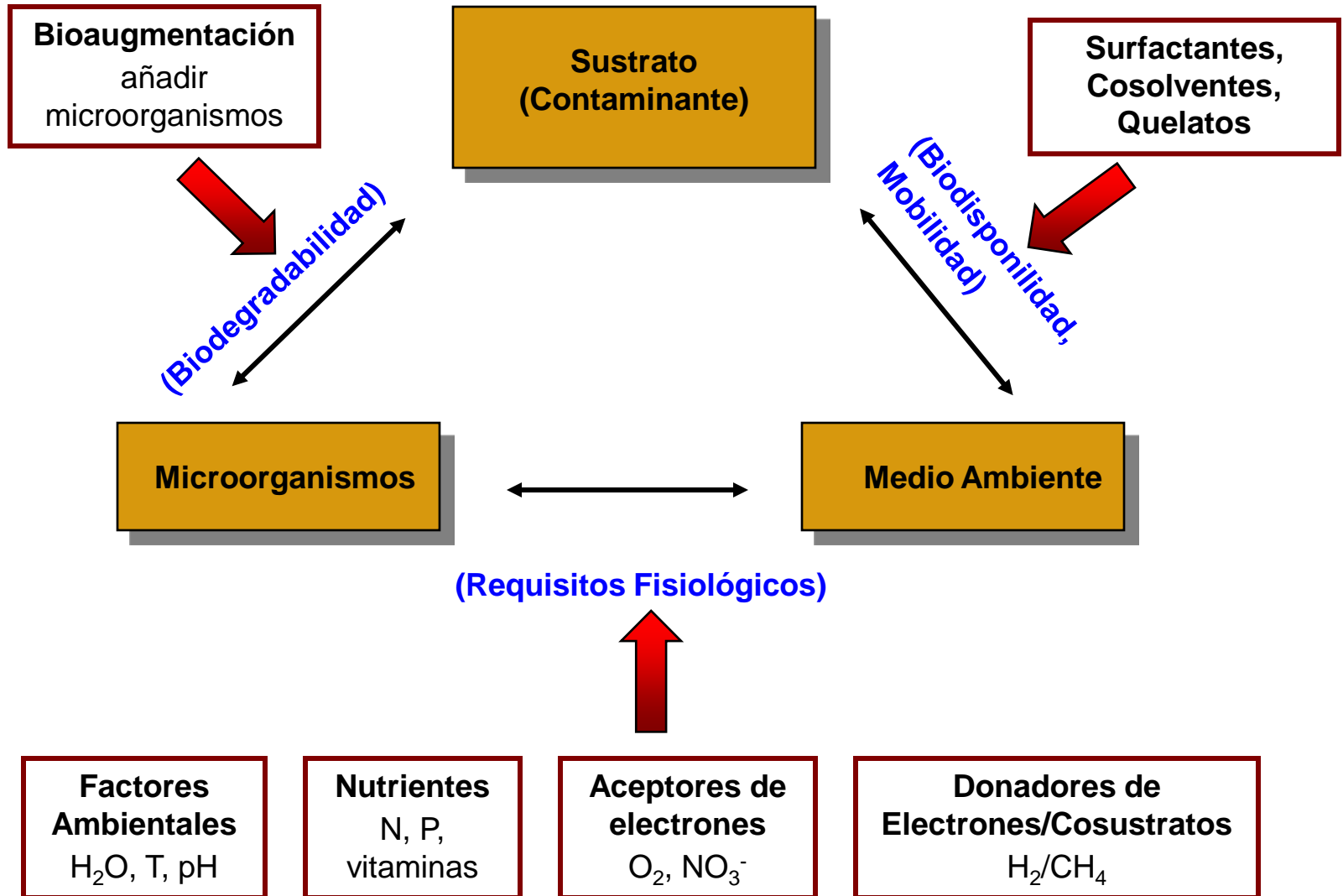
# Definiciones de Biorremediación

- **Biorremediación 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 biorremediación intrínsecos suelen ser anaeróbicos
- **Atenuación Natural:** El concepto de biorremediación expandido para incluir otros procesos naturales además de la biodegradación (dilución, adsorción, volatilización, reacciones químicas)

# Biorremediación de Intervención Técnica comparada con Biorremediación Intrínseca



# Interrelación de Componentes que Determina el Éxito de Biorremediación

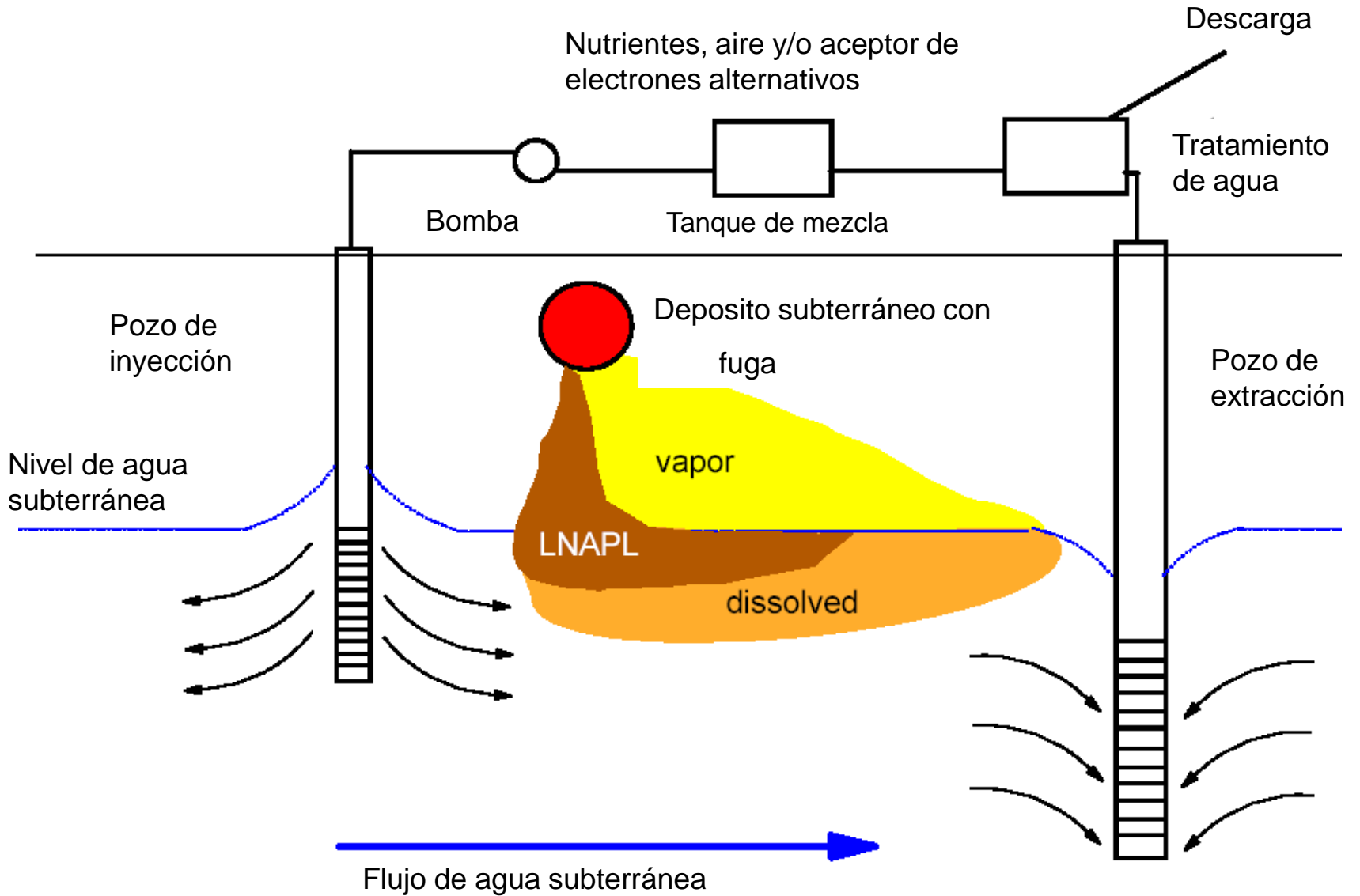


# Tipos de Biorremediación

- ***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 biorremediación *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.

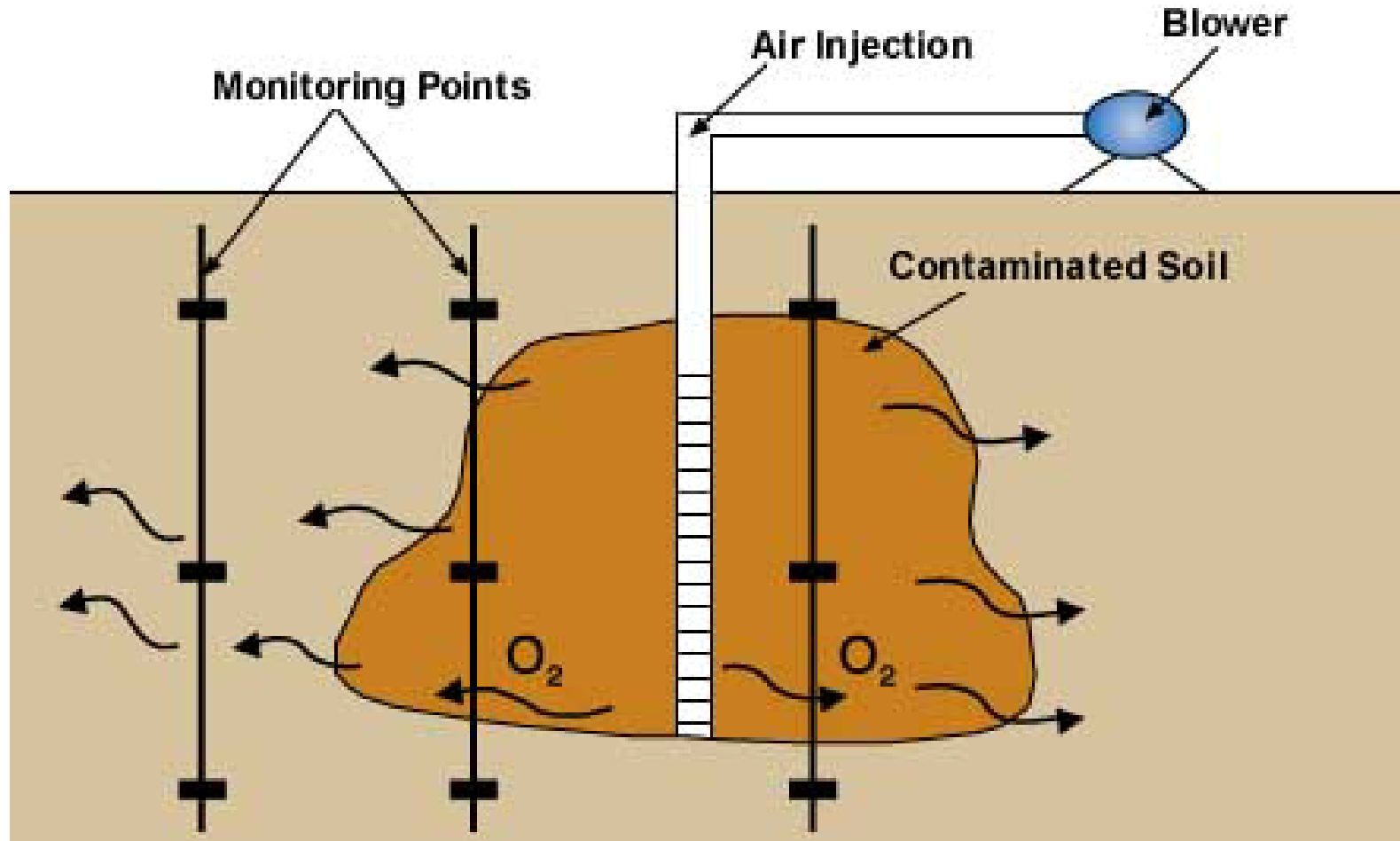


# In Situ Biorremediación



# Bioventilación

## TYPICAL BIOVENTING SYSTEM



# Pila Biológica



# Barrera Biológica

