

Eliminación de compuestos emergentes mediante sistemas biológicos y su acoplamiento con procesos de oxidación avanzada

S. Sanchis, A. Polo, M. Tobajas, J.J. Rodríguez, A.F. Mohedano

Sección de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid. c/ Francisco Tomás y Valiente, 7, 28049, Madrid.

angelf.mohedano@uam.es

Resumen

La presencia de contaminantes emergentes en las aguas residuales constituye un problema cuya relevancia se ha puesto de manifiesto en los últimos años. En este sentido, resulta necesario el desarrollo de tratamientos eficaces para su eliminación, que deben diseñarse teniendo en cuenta las condiciones en las que estas sustancias se encuentran en las aguas residuales. El objetivo del presente trabajo se centra en el estudio de diferentes tratamientos para la eliminación de herbicidas (MCPA, 2,4-D, diurón y atrazina) presentes en aguas residuales industriales. La evaluación de la toxicidad y biodegradabilidad de los compuestos estudiados permitirá determinar si pueden eliminarse a través de un proceso biológico empleando fango activo aclimatado, o si es necesario llevar a cabo un tratamiento previo mediante oxidación química. El análisis comprende la evaluación del efecto inhibitorio, determinando la EC_{50} de los compuestos estudiados mediante medidas respirométricas utilizando fango activo no aclimatado, y de su biodegradabilidad a través de ensayos respirométricos (biodegradabilidad rápida) y el test Zahn-Wellens (biodegradabilidad inherente). Para la evaluación de la degradación biológica de herbicidas se han empleado reactores avanzados (secuenciales discontinuos, SBR y secuenciales de membrana, SB-MBR). En el caso de la aplicación de la oxidación Fenton en combinación con sistemas biológicos avanzados para la eliminación de herbicidas con alta toxicidad y/o baja biodegradabilidad se ha optimizado la dosis de reactivo Fenton, analizando los intermedios principales de la oxidación química, así como la toxicidad y biodegradabilidad de los efluentes obtenidos, que se someterán a tratamiento biológico empleando SBRs.

Palabras clave: Biodegradabilidad, Herbicidas, Oxidación Fenton, Reactores Biológicos Avanzados, Toxicidad.

Introducción

La contaminación de las aguas constituye un problema prioritario en materia de medio ambiente, ya que se trata de un bien escaso que se ha utilizado de manera intensiva durante las últimas décadas. El avance que las técnicas analíticas han experimentado en los últimos años ha permitido detectar la presencia en las aguas de una serie de compuestos, denominados contaminantes emergentes, cuyo efecto en el medio ambiente ha comenzado a suscitar inquietud. Entre estos contaminantes se incluyen pesticidas, fármacos o productos de higiene personal.

El desarrollo de métodos efectivos para el tratamiento de estos compuestos es esencial dado que suelen ser recalcitrantes a la biodegradación, e incluso pueden ejercer efectos tóxicos e inhibitorios a una determinada concentración, causando el mal funcionamiento de los biorreactores de una EDAR. Por ello, resulta conveniente evaluar el impacto potencial de un compuesto sobre la biomasa antes de llevar a cabo su tratamiento mediante un sistema biológico. Existen métodos estandarizados para analizar la toxicidad y biodegradabilidad de los compuestos. El test Microtox es uno de los métodos de medida de ecotoxicidad más utilizados debido a su simplicidad y reproducibilidad. Sin embargo, diferentes estudios han puesto de manifiesto que la interpretación del impacto potencial de un compuesto sobre el fango activo de una EDAR puede sobreestimarse (Polo et al., 2011). Para predecir este efecto inhibitorio debería utilizarse fango activo como organismo diana.

La posibilidad de tratamiento biológico de un compuesto debe considerar no sólo la inhibición causada en la actividad microbiana sino también su biodegradabilidad, ya que compuestos poco inhibitorios pero con biodegradabilidad baja o nula pueden ocasionar un efecto acumulativo en un sistema biológico hasta alcanzar una concentración inhibitoria. La OCDE ha publicado una serie de tests de inhibición y biodegradabilidad estandarizados como los tests de biodegradabilidad

inmediata y el test Zahn Wellens de biodegradabilidad inherente de 28 días. Sin embargo, un conocimiento realista del comportamiento de un compuesto de cara a un tratamiento biológico en una EDAR requiere que los ensayos se lleven a cabo utilizando fango activo y en condiciones de operación (carga másica y tiempos de retención hidráulico) similares. En el presente trabajo se han utilizado métodos respirométricos, rápidos y sencillos que permiten determinar la biodegradabilidad de los compuestos estudiados en sistemas convencionales de fangos activos. Con el objetivo de evaluar la degradación biológica de los herbicidas se han empleado reactores secuenciales discontinuos (SBR). Para la eliminación de herbicidas con alta toxicidad y/o baja biodegradabilidad, se utiliza la oxidación Fenton en combinación con sistemas biológicos avanzados. Se pretende optimizar la dosis de reactivo Fenton, analizar los intermedios principales de la oxidación química, así como la toxicidad y biodegradabilidad de los efluentes obtenidos, que se someterán a tratamiento biológico empleando SBRs.

Materiales y Métodos

Los experimentos de oxidación Fenton se llevan a cabo en reactores de vidrio de 3 L, a una temperatura de 30 °C, pH 3 y 200 rpm durante 3 h. La concentración inicial de 2,4-D, MCPA y alacloro se fijó en 180 mg L⁻¹ y en 27 mg L⁻¹ para atrazina y diurón, teniendo en cuenta sus solubilidades y concentraciones a las que puede encontrarse en efluentes de industrias agrícolas y de limpieza de contenedores de pesticidas. La dosis de H₂O₂ se varió entre la cantidad estequiométrica teórica relativa a la DQO inicial (para la mineralización completa) hasta el 20% de dicho valor, manteniendo la relación H₂O₂/Fe²⁺ en 10/1 (M/M). Las muestras fueron neutralizadas y filtradas previo a análisis. Para cada una de las concentraciones de H₂O₂ estudiadas se analizó la evolución de la concentración de herbicida, COT y H₂O₂ a lo largo de la reacción. También se determinaron DQO, DBO₅, productos intermedios, ecotoxicidad (Microtox) y biodegradabilidad mediante tests respirométricos en los efluentes de salida.

El tratamiento biológico de los efluentes procedentes de la oxidación Fenton se llevó a cabo en reactores SBR de 3 L, equipados con sondas de pH y concentración de oxígeno disuelto. Para el alimento y descarga del reactor se utilizaron bombas peristálticas. El aire se introdujo a través de un difusor cerámico (9 L min⁻¹). Los ensayos se llevaron a cabo a 30 °C, 200 rpm y pH 7 en ciclos de 8 h y t_{RH} de 12 h. La concentración de biomasa es de 1 g.L⁻¹, con un tiempo de retención celular de 30 d. La carga orgánica alimentada es la correspondiente al efluente de la oxidación Fenton. Se añaden fuentes de nitrógeno, fósforo y micronutrientes en una proporción a DQO de 100:5:1:0.05 (p/p). El inóculo utilizado procedía de una depuradora de aguas residuales de fangos activos de Alcalá de Henares (Madrid). Se analiza el COT, la DQO, los intermedios de oxidación y las especies nitrogenadas inorgánicas a lo largo del proceso biológico, así como los perfiles de velocidad específica de consumo de oxígeno (VECO) durante la etapa aerobia.

La ecotoxicidad del agua de partida, efluente de la oxidación Fenton y efluentes finales de oxidación biológica se analizaron mediante el ensayo Microtox. La toxicidad se evalúa como IC₅₀, expresándose los resultados como unidades de toxicidad. Se utilizaron respirómetros LSS (Chica et al., 2007) para establecer la biodegradabilidad rápida mediante un procedimiento desarrollado por Polo et al. (2011) en el que una mezcla de 1 L de muestra con 350 mg L⁻¹ de biomasa se airea durante 24 h. Se miden VECO y COT a lo largo del ensayo. Se utilizó un analizador Shimadzu TOC VSCH para la determinación de COT, la biomasa se determinó por medida de peso seco, la DQO se cuantificó mediante un método colorimétrico estandarizado utilizando dicromato de potasio como oxidante (APHA, 2012) y la concentración de H₂O₂ mediante un método colorimétrico (Eisenberg, 1943) utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-1603. Los herbicidas y sus productos de degradación se cuantificaron por HPLC (Varian Prostar 325) con detector UV a una $\lambda = 280$ nm y una columna Teknocracia Mediterranea Sea-18 mientras que los ácidos orgánicos de cadena corta y cloruro, nitrato y nitrito se analizaron por cromatografía iónica (Methrom, 790 IC).

Resultados y Discusión

La Fig. 1 muestra la evolución temporal de conversión de herbicida, COT y H₂O₂ tras la oxidación Fenton usando la dosis estequiométrica de H₂O₂. En el caso de la atrazina, la concentración de catalizador disminuyó rápidamente en los primeros minutos impidiendo la descomposición de H₂O₂ en radicales hidroxilo debido a la formación de complejos de Fe²⁺. En todos los casos se

logró una descomposición de H_2O_2 y una conversión completa de los herbicidas tratados. A un tiempo diferente para cada herbicida, el COT alcanzó un valor constante próximo al 50-60% del inicial, indicando el carácter refractario de alguno de los productos de reacción. Además, se observa un periodo de latencia en la evolución de COT para atrazina y MCPA, indicando que el ataque de los radicales se centra principalmente en los compuestos de partida que en los intermedios formados que deben ser más refractarios y cuya oxidación no comienza hasta la casi conversión completa de los herbicidas (Sanchis et al., 2013).

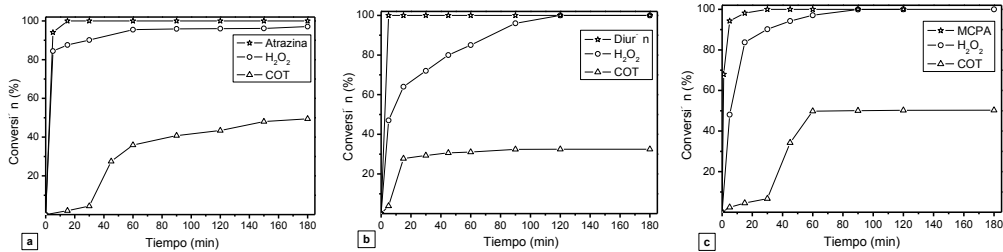


Fig 1. Evolución de conversión de herbicida, COT y H_2O_2 tras la oxidación Fenton usando la dosis estequiométrica de H_2O_2 para atrazina, diurón y MCPA.

Se determinaron los valores de conversión de herbicida y reducción de COT y DQO para diferentes cantidades de H_2O_2 tras 3 h de reacción. A concentraciones inferiores al 20% de la dosis estequiométrica de H_2O_2 no se consiguió eliminar completamente la atrazina, mientras que se logró la degradación completa para el resto de herbicidas, independientemente de la concentración de oxidante. La reducción de COT y DQO en los herbicidas nitroclorados no supera el 65% ni usando las condiciones más oxidantes y es inferior también para 2,4-D y MCPA para dosis de H_2O_2 por debajo de 40% de la dosis estequiométrica de H_2O_2 .

La Fig. 2 muestra la ecotoxicidad (UT), DBO_5/DQO y la composición en fracciones de COT de los ácidos de cadena corta, compuestos clorados, nitrogenados y no identificados para las diferentes concentraciones de H_2O_2 . El proceso de oxidación aumenta la ecotoxicidad de los efluentes respecto al herbicida de partida (o se mantiene para el diurón) (Sanchis et al. 2014) de acuerdo con los compuestos intermedios formados. No obstante, la oxidación también aumenta la biodegradabilidad de los efluentes. En el caso de alacloro, atrazina y MCPA aumenta la relación DBO_5/DQO al aumentar la cantidad de H_2O_2 utilizada hasta el 60% de la dosis estequiométrica. En el caso del diurón la biodegradabilidad es mayor para dosis de H_2O_2 intermedias en las que las concentraciones de ácido acético y maleico resultaron más elevadas.

La biodegradabilidad de los efluentes de la oxidación Fenton también se analizó mediante un ensayo respirométrico. La Fig. 3 muestra la evolución de VECO y COT/COT₀ para los efluentes con H_2O_2 en proporción entre el 40 y el 100% de la dosis estequiométrica. Los perfiles respirométricos son consistentes con la caída de COT mostrando una actividad inicial de la biomasa importante debida a la fracción de materia orgánica fácilmente biodegradable y, en el caso del alacloro y 2,4-D un ligero aumento al final del ensayo como consecuencia de la aclimatación del fango. De acuerdo a la eficacia en la eliminación de COT, se elige una concentración de H_2O_2 del 60% de la dosis estequiométrica para realizar un tratamiento combinado para la eliminación de alacloro, atrazina y MCPA y de un 80% de la dosis estequiométrica para 2,4-D mientras que un 40% de la dosis estequiométrica sería más adecuado para el diurón puesto que dosis más altas de H_2O_2 conducen a efluentes con mayor concentración de ácido oxálico, que es refractario a la oxidación biológica.

Los efluentes resultantes de la oxidación Fenton se someten a un tratamiento biológico en un SBR que opera en ciclos. La biodegradación se evalúa mediante la evolución de VECO, DQO, COT, ácidos de cadena corta y compuestos identificados a lo largo de un ciclo. Hay un descenso significativo de DQO y COT en la primera hora (llenado anóxico) como consecuencia de la biodegradación de los ácidos de cadena corta y una reducción de nitratos que puede atribuirse a desnitrificación heterotrófica. La biodegradación continúa en la etapa de reacción aerobia. Esto

demuestra la ventaja del uso de etapas anóxicas y aerobias alternas en SBR frente a otros sistemas biológicos (Tobajas et al., 2014). La eliminación de COT es del 60 y 70% para atrazina y diuron, del 80% para alacloro y del 90% para 2,4-D y MCPA tras el tratamiento combinado.

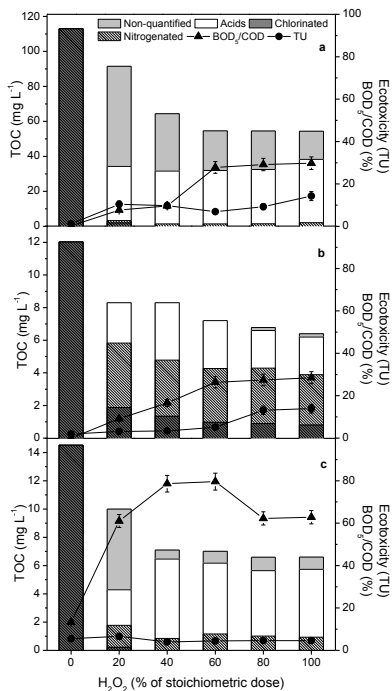


Fig 2. Ecotoxicidad, DBOs/DQO y composición en fracciones de COT para las diferentes concentraciones de H₂O₂ (alacloro, atrazina y diurón)

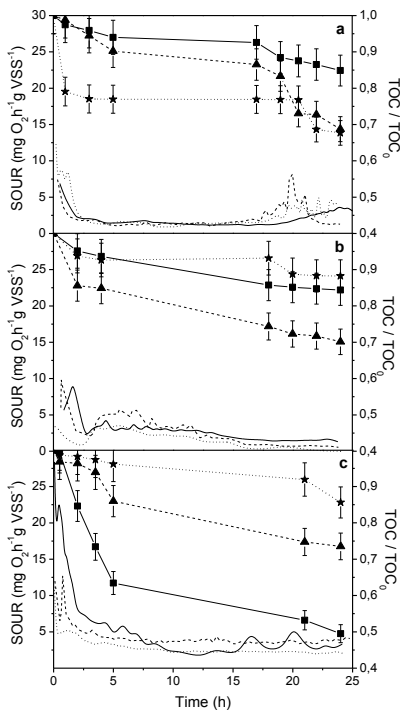


Fig 3. Evolución de VECO y COT/COT₀ para los efluentes de oxidación Fenton (alacloro, atrazina y diurón) (■, línea), 60% (▲, discontinuo) and 100% (★, puntos) de dosis estequiométrica de H₂O₂

Conclusiones

La combinación del proceso Fenton y una oxidación biológica en SBR es una alternativa eficiente para la eliminación de herbicidas. Los efluentes de la oxidación Fenton aunque son algo más tóxicos que los compuestos de partida, son a su vez más biodegradables. Los efluentes constituidos principalmente por ácidos de cadena corta, los cuales son fácilmente biodegradables, han sido los elegidos para el tratamiento combinado. Los ensayos de biodegradabilidad y toxicidad son una herramienta útil para seleccionar la dosis óptima de agente oxidante en la etapa química pensando en el tratamiento biológico posterior.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado mediante los proyectos CTM2013-43803-P (MINECO) y S2013/MAE-2716 (Comunidad de Madrid).

Referencias

- Chica, A.F., Martín, A., Vazquez, F.J., Carmona, F.J., Mohedo, J.J., (2007) Respirometer to analyze measure dissolved oxygen and oxygen demand of microbes in leachate from municipal waste. ES 2283171.
- Eisenberg, G.M. (1943) Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 15, 327-328.
- Polo, A.M., Tobajas, M., Sanchis, S., Mohedano, A.F., Rodríguez, J.J. (2011) Comparison of experimental methods for determination of toxicity and biodegradability of xenobiotic compounds. *Biodegradation* 22, 751-761.
- Sanchis, S., Polo, A.M., Tobajas, M., Rodríguez J.J., Mohedano, A.F. (2013) Degradation of chlorophenoxy herbicides by coupled Fenton and biological oxidation. *Chemosphere* 93, 115-122.
- Sanchis, S., Polo, A.M., Tobajas, M., Rodríguez J.J., Mohedano, A.F. (2014) Coupling Fenton and biological oxidation for the removal of nitrochlorinated herbicides from water. *Wat. Res.*, 49, 197-206.
- Tobajas, M., Polo, A., Monsalvo, V.M., Mohedano, A.F., Rodríguez, J.J., (2014) Analysis of the operating conditions in the treatment of cosmetic wastewaters by sequencing batch reactors. *Environ. Eng. Manage. J.*, 13, 2955-2962.