



Universidad Nacional de San Martín
Fundación Innovación y Tecnología (FUNINTEC)
Director: Alberto Pochettino

Programa FUTUROS
Escuela de Posgrado: Agua + Humedales

Remoción de compuestos fenólicos de aguas superficiales y efluentes (Trabajo de investigación)

Por Érica Beiguel¹, Enrique Hughes², Anita Zalts³ y Javier Montserrat⁴

Filiación:

¹ ICI-UNGS, Los Polvorines, Argentina. Email: ebeiguel@ungs.edu.ar.

² ICI-UNGS, Los Polvorines, Argentina.

² ICI-UNGS, Los Polvorines, Argentina.

² ICI-UNGS, Los Polvorines/CONICET, Argentina.

Registro del trabajo de investigación en el libro digital

Título del capítulo: Remoción de compuestos fenólicos de aguas superficiales y efluentes.

Autor/es capítulo: Beiguel, Érica; Hughes, Enrique; Zalts, Anita y Montserrat, Javier.

Páginas: 441-447

Título del libro: Agua + Humedales

Editor: UNSAM Edita.

Serie: Futuros

Fecha de publicación: junio 2018

Páginas: 485

Derechos: Se autoriza la reproducción total o parcial de los contenidos, mencionando la fuente.

Idioma: Español

Identificación y acceso

ISBN: 978-987-4027-68-9

URL: <https://www.funintec.org.ar/contenidos/aguahumedales-es-el-primer-libro-de-la-serie-futuros/>

Cita del capítulo: Beiguel, Érica; Hughes, Enrique; Zalts, Anita y Montserrat, Javier. (2018) Remoción de compuestos fenólicos de aguas superficiales y efluentes. En: Universidad Nacional de San Martín y Fundación Innovación Tecnológica (FUNINTEC). *Programa Futuros: Escuela de Posgrado: Agua + Humedales*. (Serie Futuros). Buenos Aires: UNSAM Edita.

Área de conocimiento

Área: Recursos naturales

Categoría: Ciencias ambientales e ingeniería

Palabras clave: AGUAS RESIDUALES; TRATAMIENTO DE DESHECHOS; CONTAMINANTE ORGÁNICO; QUÍMICA DEL AGUA; QUÍMICA ORGÁNICA

Este documento forma parte de la Colección Programa FUTUROS del Repositorio Institucional de la Universidad Nacional de San Martín, desarrollado por la Biblioteca Central. El propósito es difundir y preservar la producción intelectual de la Institución. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica y con reconocimiento de la fuente.

Disponible en el Repositorio Institucional de la UNSAM

Beiguel, Érica; Hughes, Enrique; Zalts, Anita y Montserrat, Javier. (2018) Remoción de compuestos fenólicos de aguas superficiales y efluentes. En: Universidad Nacional de San Martín y Fundación Innovación Tecnológica (FUNINTEC). *Programa Futuros: Escuela de Posgrado: Agua + Humedales*. (Serie Futuros). Buenos Aires: UNSAM Edita. [En línea] Disponible en: Repositorio Institucional de la Universidad Nacional de San Martín: Colección Programa Futuros. (PFAH 2018 TBHZM) <http://bit.ly/2gDqQLp> [Fecha de consulta:.....]

Remoción de compuestos fenólicos de aguas superficiales y efluentes

Érica Beiguel¹
Enrique Hughes²
Anita Zalts³
Javier Montserrat⁴



Palabras claves: Contaminantes emergentes; degradación enzimática; remediación; efluentes.

1. Introducción

En los últimos años, se ha llamado la atención sobre una serie de compuestos de origen antropogénico –ya sean residuos urbanos, efluentes industriales o agrícolas– que llegan a los cursos de agua superficiales, denominados contaminantes emergentes. Entre los residuos urbanos, un grupo muy importante son los provenientes de productos de cuidado personal, principalmente cosméticos y farmacéuticos (PPCP) [1]. Estos tipos de contaminantes no suelen estar regulados y grandes cantidades son usadas diariamente en las ciudades.

Muchos de estos compuestos presentan actividad biológica, incluso en concentraciones muy bajas, y es por este motivo que hay gran preocupación por su acumulación y remediación. Los compuestos fenólicos son un subgrupo muy importante de los contaminantes emergentes, se encuentran en una gran variedad de productos, desde envases de comida y bebida hasta plaguicidas, componentes electrónicos y PPCP. Muchos de ellos tienen demostrada su actividad biológica, pudiendo generar problemas de salud. Hay estudios que consideran que el

1 ICI-UNGS, Los Polvorines, Argentina. ebeiguel@ungs.edu.ar.

2 ICI-UNGS, Los Polvorines, Argentina.

3 ICI-UNGS, Los Polvorines, Argentina.

4 ICI-UNGS, Los Polvorines/CONICET, Argentina.

aumento de cáncer y disminución de fertilidad en humanos está relacionada con la exposición a alguno de estos compuestos con actividad estrogénicos [2, 3].

Las técnicas tradicionales empleadas en las plantas de tratamiento son habitualmente insuficientes para su remoción [4, 5] siendo necesario emplear técnicas de oxidación avanzadas alternativas [6], más costosas y que presentan una gran sensibilidad a las condiciones de trabajo. Las técnicas microbiológicas requieren trabajar con una gran variedad de cultivos bacterianos en condiciones controladas y con mantenimiento continuo.

Este trabajo propone usar una técnica en dos etapas para la remoción y degradación de contaminantes orgánicos (nonilfenol, bisfenol A, triclosan, etc.) de sistemas acuosos. Primero, la utilización de un material plástico poroso absorbente, para una rápida remoción de compuestos orgánicos con una cierta hidrofobicidad. En una segunda etapa se procede a la degradación enzimática [7] de los compuestos fenólicos utilizando tejido vegetal como fuente de enzima [8] y H_2O_2 .

2. Metodología

2.1. Obtención material absorbente

El material absorbente se obtuvo por disolución de film de polietileno agrícola en una mezcla de aceite vegetal y biodiesel a alta temperatura. Su posterior extrusión por gravedad permite su obtención en forma de hilos, denominado pPE(+). El protocolo utilizado es el presentado por Flores *et al.* [9]

2.2. Cinéticas de absorción de compuestos fenólicos en hilos de material poroso pPE(+)

Se realizó la cinética de absorción para cada fenol (ver tabla 1) determinando la concentración del mismo a lo largo del tiempo por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). En un sistema cerrado en agitación constante se pusieron en contacto 150 mL de solución de fenol con hilos pPE(+). Se tomaron 2 mL de la solución sobrenadante a distintos tiempos. Las muestras se centrifugaron a 7000 rpm durante 10 minutos. Luego se analizaron por HPLC, con un método de gradiente de solventes, buffer fosfato 5 mM pH 3 y acetonitrilo como solventes de elución. Se trabajaron por separado soluciones de los distintos fenoles con dos proporciones de material poroso: 7,75 g de

hilos pPE(+); y una relación masa fenol/masa hilos constante. En la tabla 1 se detallan las condiciones experimentales para cada compuesto.

Compuesto	C ₀ /mM	pPE(+)/g	t _{1/2} (min)	% absorbido	Log K _{ow}
4-Clorofenol	10	7,75	11,20	67,60	2,39
Paracetamol	10	7,50	-	-	0,46
Bisfenol A	0,50	7,75 0,70	16,9 87,90	83,60 39,40	3,32
4-Nonilfenol	3*	7,75 2,40	7,40 16,10	88,90 80,80	(5,92)
5-Aminonaftol	0,90	7,75 1	11,40 64,80	68,60 38	(2,30)
1-Naftol	1,15	7,75 1,05	4,40 17,20	93,90 75,10	2,85
Ácido 1-hidroxi-naftoico	1,2	7,75 1,50	5,90 18,20	97,30 75,10	3,42
Guayacol	13	10,51	10,10	34,50	1,34
Metilparabeno	10	10	15,20	44,30	2
Triclosan	1*	7,75 2	5,50 11,80	96 84,80	4,80

*Solubilizados en Metanol: Agua.

Tabla 1. Condiciones experimentales y resultados para la absorción en hilos pPE(+) de los fenoles analizados.

2.3. Cinéticas de degradación enzimática utilizando tejido de rabanito común como fuente de peroxidasa

Se analizó la posibilidad de usar rabanito común como fuente de peroxidasa. Se determinó la cinética de desaparición de los distintos fenoles en presencia de H₂O₂ y tejido de rabanito. La raíz del rabanito es pelada y lavada con agua destilada; se conserva en freezer (-18°C) hasta su uso, y es cortado en rodajas 0,5 cm de lado como máximo. Las condiciones experimentales para cada fenol se resumen en la tabla 2. Se trabajó con dos concentraciones de H₂O₂ iniciales, 10 y 100 mM. Se utilizaron 10 g de rabanito cortado como fuente de peroxidasa. Todas las soluciones de fenol se prepararon en buffer 50 mM a pH 7. Se tomó 1 mL de muestra del sobrenadante. Para detener

la actividad enzimática se diluyeron las muestras con 1 mL de H_2SO_4 1M y se llevaron a 70 °C durante 3 min. Las muestras fueron analizadas por HPLC con gradiente de solventes, buffer fosfato 5 mM pH 3 y acetonitrilo.

3. Resultados

3.1. Cinéticas de absorción de compuestos fenólicos en hilos de material poroso pPE(+)

En la tabla 1 se resumen los resultados cinéticos obtenidos para cada compuesto ensayado. Si se comparan el porcentaje de los compuestos fenólicos absorbidos con sus valores de $\log k_{ow}$ se puede observar que existe una correlación entre ambas magnitudes. En la figura 1 se muestran las curvas de concentración obtenidas para el 1-naftol. Para los demás fenoles ensayados se obtuvieron curvas similares. En todos los casos se observa una cinética de absorción de primer orden.

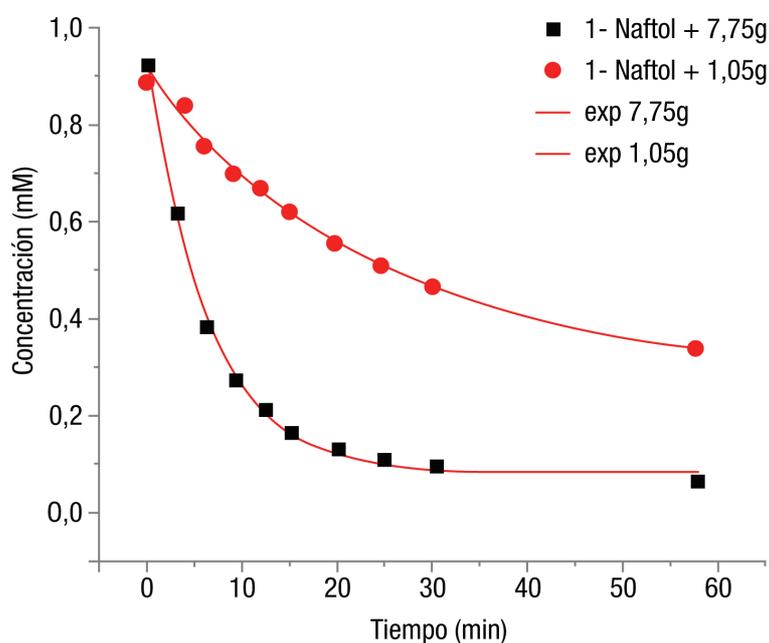


Figura 1. Cinética de absorción de 1-naftol sobre hilos pPE(+). Fuente: Elaboración propia.

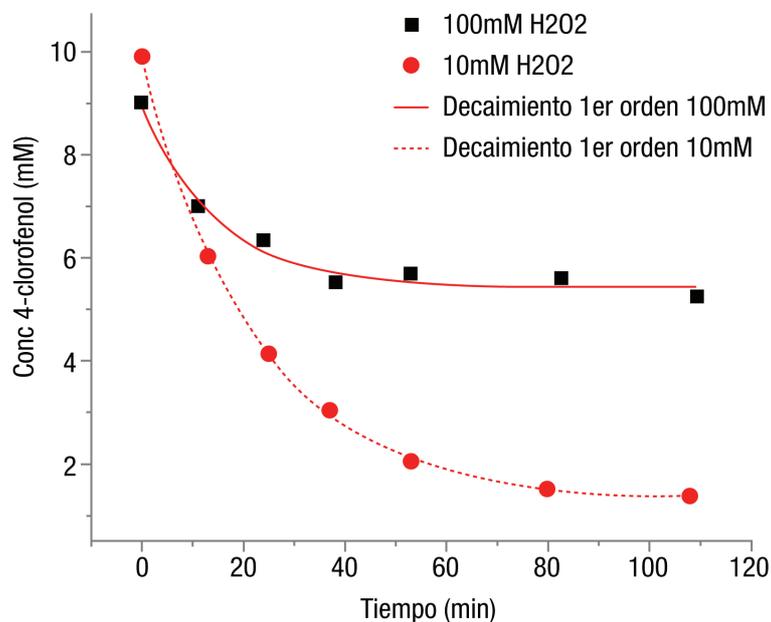


Figura 2. Cinética de degradación de 4-clorofenol en presencia de rabanito y peróxido de hidrógeno a pH 7. Fuente: Elaboración propia.

3.2. Cinéticas de degradación enzimática utilizando tejido de rabanito común como fuente de peroxidasa

En la figura 2 se observan las curvas obtenidas para la desaparición de 4-clorofenol en presencia del tejido de rabanito y del peróxido de hidrógeno. En la misma puede verse que la degradación se ajusta a la cinética de primer orden; obteniéndose resultados similares para los demás fenoles. Los valores obtenidos de tiempo de vida media y los porcentajes de degradación se detallan en la tabla 2.

Para determinar que la desaparición del analito no se debe mayoritariamente a procesos absorbivos en el tejido vegetal, se realizaron blancos de tejido vegetal, en ausencia de H_2O_2 obteniéndose en todos los casos una disminución menor al 30%. Si bien la bibliografía sobre la utilización de peroxidases en estrategias degradativas, habitualmente utiliza esta enzima purificada o en extractos concentrados (por ejemplo Wagner y Nicell [8]), existen muy pocos ejemplos donde se utilicen tejidos vegetales intactos como fuente enzimática.

Compuesto	C ₀ /mM	[H ₂ O ₂]/mM	T ½ (min)	Degr	% [#]	R ²
4-clorofenol	10	10	100	15,5	10,3	89,1 51,3 0,999 0,98
Paracetamol	10	10	100	4,1	12	70 >99,9 0,985 0,984
Bisfenol A	0,5	10	100	3,6	4,1	>99,9 >99,9 0,985 0,989
1-naftol	1,15	10	100	10,2	16,7	>99,9 >99,9 0,996 0,997
5-amino-1-naftol	0,9	10	100	<5	<5	>99,9 >99,9 NA NA
4-nonilfenol	3'	10	100	14	13	73,4 73,4 0,98 0,94
Metilparabeno	0,5	10	100	NR	NR	NR NR NR NR
Triclosan	1'	10	100	NR	NR	NR NR NR NR

*Solubilizados en Metanol: Agua - NA: No Calculado - NR: No Reacciona.

Tabla 2. Condiciones experimentales y resultados de la degradación enzimática para los fenoles analizados.

4. Conclusiones

El material poroso en forma de hilos con fase aceite: biodiesel retenida (pPE(+)) presenta una buena capacidad de absorción para los compuestos ensayados, mostrando una buena concordancia entre el log kow (constante de partición entre octanol/agua) y el porcentaje de fenol absorbido. En el caso del paracetamol, no se observó remoción (kow < 1), indicando que los compuestos que pueden ser removidos con este material tienen que tener una hidrofobicidad mayor. Se demostró que el uso del tejido vegetal de rabanito como fuente de peroxidasa para la degradación de soluciones fenólicas es efectivo. La falta de pasos de purificación de la enzima simplifica notablemente el tratamiento degradativo.

Con estas experiencias se pudo ver que el uso de hilos pPE(+) es efectivo para remover compuestos fenólicos de sistemas acuosos y que la peroxidasa presente en el tejido del rabanito común muestra potencial para la degradación de los mismos. Es necesario trabajar en la posibilidad de degradar los fenoles ya absorbidos en la fase orgánica retenida en los hilos.

Bibliografía

- [1] Rahman, M. F.; Yanful, E. K. y Jasim, S. Y. (2009). "Occurrence of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals in the aquatic environment and their removal from drinking water: Challenges in the context of the developing world", *Desalination* 248, pp. 578-585.
- [2] Latini, G. *et al.* (2010). "Endocrine disruptors and human health", *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry* 10, pp. 846-855.
- [3] Maffini, M. *et al.* (2006). "Endocrine disruptors and reproductive health: the case of bisphenol-A", *Molecular and cellular endocrinology*, v. 254-255, pp. 179-186.
- [4] Wang, J. y Wang, S. (2016). "Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review", *Journal of Environmental Management* 182, pp. 620-640.
- [5] Xuemin, L. V. *et al.* (2016). "Occurrence and removal of phenolic endocrine disrupting chemical in the water treatment processes", *Scientific reports* 6, art 22860.
- [6] Klavarioti, M.; Mantzavinos, D. y Kassinos, D. (2009). "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes", *Environmental international* 35, pp. 402-417.
- [7] Tarr, M. (2003). *Environmental Science and Pollution Control Series: Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants*. 1ª ed. New York, Marcel Dekker, Inc.
- [8] Wagner, M. y Nicell, J. (2002). "Detoxification of phenolic solutions with horseradish peroxidase and hydrogen peroxide" *Water Research* 36, pp. 4041-4052.
- [9] Flores, P.; Zalts, A. y Montserrat, J. (2016). "Utilización de polietileno poroso en aplicaciones ambientales", en Candal, R. *et al.* (eds.): *Book of Abstracts Environmental Biotechnology and Engineering – 2016*. Mexico DF, Ed. Cinvestav.