

Este artículo puede ser usado únicamente para uso personal o académico. Cualquier otro uso requiere permiso del autor o editor.

El siguiente artículo fue publicado en *Boletín del Grupo Español del Carbón*, 44: 15-17 (2017); y lo puede consultar en <http://www.gecarbon.org/boletin.asp>

# Bioreactors packed with activated carbon fibers as redox mediators in the anaerobic biotransformation of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol

## Bioreactores empacados con fibras de carbón activado como mediadores redox en la biotransformación anaerobia de 4-Nitrofenol hacia 4-Aminofenol

H. J. Amezcuita-García<sup>1\*</sup>, J. R. Rangel-Mendez<sup>2</sup>, F. J. Cervantes<sup>2</sup>, E. Razo-Flores<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León. Av. Pedro de Alba s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

<sup>2</sup> División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a. Sección, C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México.

\* Corresponding author: [hector.amezcuitagr@uanl.edu.mx](mailto:hector.amezcuitagr@uanl.edu.mx)

### Abstract

The role of functional groups on the surface of activated carbons is of great interest in biological redox processes because they could improve the rate of biotransformation of toxic compounds and reduce costs of water treatment. In this study, we used activated carbon fibers (ACFs) as biological supports and redox mediators for the continuous biotransformation of 4-nitrophenol (4-NP) to 4-aminophenol (4-AP). Different ACFs were prepared from the original material (AW), including HNO<sub>3</sub>-treated ACF (AW-OX), and redox-active anthraquinone-2,6-disulfonate anchored on ACF surface (AW-AQDS). These ACFs were characterized by potentiometric titrations (point of zero charge and Boehm), FT-IR, and N<sub>2</sub>-adsorption (BET method). The ACF-packed bed bioreactors (AW, AW-OX and AW-AQDS) with anoxic granular biomass were evaluated for their ability to reduce 4-NF to 4-AP under continuous conditions, and compared to a control bioreactor with only anoxic granular biomass. Our results show that ACFs with a higher concentration of carbonyl groups AW-OX > AW-AQDS > AW (1.3 > 1.0 > 0.8 meq/g) improved the biotransformation of 4-NF by 2.11 > 1.97 > 1.47 – fold, respectively, as compared to the control bioreactor.

### Resumen

La función de los grupos funcionales superficiales sobre los carbones activados es de gran interés en procesos biológicos con actividad redox porque tales grupos pueden incrementar la eficiencia de biotransformación de compuestos tóxicos y con esto reducir los costos del tratamiento de aguas. En este estudio se usaron fibras de carbón activado (FCAs) como soportes biológicos y mediadores redox para la biotransformación continua de 4-nitrofenol (4-NF) hacia 4-aminofenol (4-AF) en condiciones anaerobias. Diversas FCAs se prepararon a partir del material original (AW) incluyendo FCAs tratadas con ácido nítrico (AW-OX) y modificadas con antraquinona-2,6-disulfonato (AW-AQDS). Éstas FCAs fueron caracterizadas por titulaciones potenciométricas (punto de carga cero ó PCC, Boehm), FT-IR, y adsorción de N<sub>2</sub> a bajas temperaturas (método BET).

Los reactores empacados con FCAs (AW, AW-OX y AW-AQDS) y con biomasa granular anaerobia fueron evaluados por su capacidad para reducir continuamente el 4-NF a 4-AF. Estos resultados se compararon con el reactor control que carecía de FCAs en su interior y sólo contenía biomasa anaerobia granular. Los resultados muestran que las FCAs con una alta concentración de grupos carbonilo AW-OX > AW-AQDS > AW (1.3 > 1.0 > 0.8 meq/g) mejoraron la biotransformación de 4-NF por 2.11 > 1.97 > 1.47 – veces, respectivamente, comparando con el reactor control.

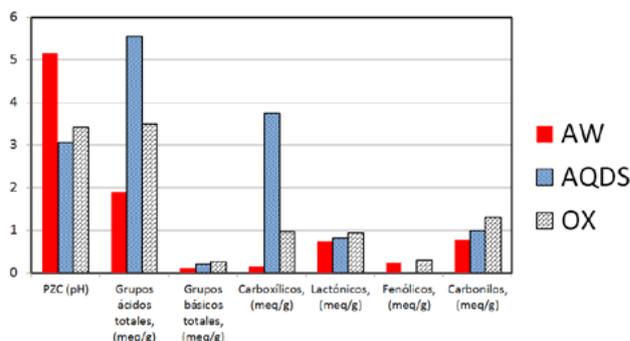
### 1. Introducción

En biotecnología, la función de los carbones activados es primordialmente la de adsorber compuestos tóxicos y actuar como soportes para el crecimiento de microorganismos capaces de oxidar materia orgánica soluble y generar con ello energía para biotransformar algún contaminante recalcitrante por co-metabolismo y generar compuestos menos tóxicos y/o fácilmente biodegradables. Sin embargo, estudios recientes han tomado ventaja de la presencia y/o introducción de grupos funcionales con propiedades redox en la superficie de los carbones activados. Se ha reportado que los grupos quinónicos en carbones activados han mejorado la biotransformación anaerobia de colorantes azo [1-3] o compuestos nitroaromáticos [4]. De los estudios antes mencionados solo algunos han sido realizados en flujo continuo para la biotransformación de colorantes azo [1], pero ninguno (a conocimiento de los autores) para los compuestos nitroaromáticos.

### 2. Función de las propiedades fisicoquímicas de las FCAs en la biotransformación de 4-NF

El objetivo del presente estudio fue demostrar que las fibras de carbón activado (FCAs) elaboradas a partir de poliácridonitrilo sirven como soportes biológicos y mediadores redox en la biotransformación en flujo continuo de un compuesto nitroaromático modelo, 4-nitrofenol (4NF). La cantidad de grupos funcionales con propiedades redox (i.e. grupos carbonilos, quinonas) sobre las FCAs fue incrementada por una modificación ácida con HNO<sub>3</sub> (FCA-OX) ó por anclaje de antraquinona,2,6-disulfonato (FCA-AQDS), de

acuerdo a lo descrito en anteriores publicaciones [5, 6]. Se realizó la caracterización de los materiales de acuerdo a las técnicas de adsorción/desorción de nitrógeno (método BET) para determinar el área superficial, titulaciones potenciométricas ácido-base para determinar la concentración de grupos funcionales (método Boehm [7]) y el punto de carga cero (PCC [8]). Los resultados de las titulaciones potenciométricas pueden ser vistos en la Figura 1. Los resultados de la adsorción de  $N_2$  mostraron una distribución de poros en el rango de los microporos para todas las FCAs estudiadas, con áreas superficiales de 1098, 1052, and 704  $m^2/g$  para las FCAs de fábrica (AW), oxidadas (AW-OX), y con grupos antraquinona-2,6-disulfonato anclados en la superficie de las FCA (AW-AQDS), respectivamente.



**Figura 1.** Propiedades químicas de los materiales AW, AQDS y OX usados en este estudio [5, 6]

**Figure 1.** Chemical properties of AW, AQDS and OX materials used in this study [5, 6]

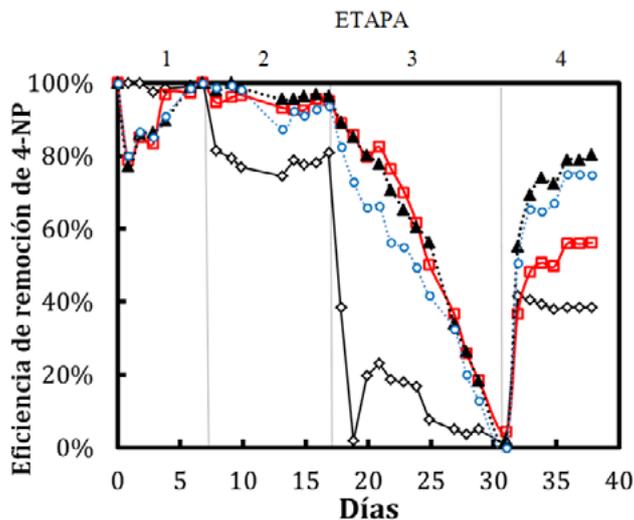
Se estudiaron diversos bioreactores de 400 mL [9]: 1) reactor control con lodos anaerobios y adaptado al consumo de etanol como fuente de carbono (tiempo de retención hidráulico = 8h), 2) reactor con lodos anaerobios adaptado al consumo de etanol y empacado con FCAs de fábrica, 3) reactor con lodos anaerobios adaptado al consumo de etanol y empacado con FCA-OX, y 4) reactor con lodos anaerobios adaptado al consumo de etanol y empacado con FCA-AQDS.

La biotransformación de 75 ppm de 4NF se evaluó usando etanol a diferentes concentraciones y en 4 etapas, tal como se muestra en la Figura 2: 1) alta concentración de etanol (697 mg/L) para promover la biotransformación de 4NF, 2) restricción parcial a la fuente de carbono (etanol = 41 mg/L) para observar diferencias entre el reactor control y los reactores empacados con FCAs, 3) privación total de la fuente de carbono (etanol = 0 mg/L) para eliminar las fuentes de carbono endógenas y saturar las FCAs con 4NF, y 4) bajo suministro de etanol (20.5 mg/L) para promover la biotransformación del 4NF y observar mayores diferencias entre los bioreactores empacados con FCAs, especialmente diferencias en la biotransformación de 4NF relacionadas a la química superficial de las FCAs.

Los resultados fueron contundentes al mostrar que en la etapa 1 los 4 bioreactores (reactor control, empacado con FCAs de fábrica, empacado con FCA-OX y empacado con FCA-

AQDS) biotransformaron en un 100% el 4NF hacia 4-aminofenol (4AF), debido principalmente al exceso de etanol alimentado. En la etapa 2, los bioreactores empacados con FCAs mostraron una biotransformación de 4NF (>93%) superior al reactor control (81%). La eficiencia de biotransformación entre reactores empacados fue muy similar en la etapa 2 y no reflejaba una ventaja de las FCAs modificadas químicamente, probablemente por un efecto de bloqueo de la biopelícula en la superficie de las FCAs. En la etapa 3, los substratos endógenos se consumieron gradualmente y la biotransformación de 4NF decayó a valores menores a 5%, lo que propició la saturación de las FCAs con 4NF. En la última etapa se reanudó la alimentación de etanol y la biotransformación de 4NF, lo que propició una diferencia significativa entre todos los bioreactores. Los reactores empacados con FCAs de fábrica, FCA-AQDS y FCA-OX mostraron una mayor eficiencia de biotransformación de 4NF por factores de 1.47, 1.97 y 2.11, respectivamente, comparados con el reactor control. Este incremento en la eficiencia de biotransformación fue correlacionado con el contenido de grupos electroactivos como los sitios carbonilo FCA-OX > FCA-AQDS > FCA (1.3 > 1.0 > 0.78 miliequivalentes/g, respectivamente).

Estos resultados nos ayudan a entender la importancia de la química superficial de los carbones activados en procesos biológicos redox.



**Figura 2.** Eficiencia de remoción de 4-NP ( $(NP_{\text{alimentado}} - NP_{\text{salida}}) / NP_{\text{alimentado}} \times 100$ ). Leyendas: Control (diamantes), AW (cuadros), AQDS (círculos) y OX (triángulos). [9]

**Figure 2.** Removal efficiency of 4-NP ( $(NP_{\text{feed}} - NP_{\text{effluent}}) / NP_{\text{feed}} \times 100$ ). Legend: Control (diamonds), AW (squares), AQDS (circles) and OX (triangles). [9]

### 3. Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte del Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) de México (apoyos INFR-2014.01.224220 y SEP-CONACYT 155656). Los autores también agradecen la ayuda de los técnicos del Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA, IPICYT), así como a Dulce Partida, Guillermo Vidriales, Juan Pablo Rodas y María del Carmen Rocha.

#### 4. Bibliografía

- [1] Van der Zee FP, Bisschops IAE, Lettinga G, Field JA. Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes. *Environ Sci Technol.* 2003; 37(2):402-8.
- [2] Li LH, Zhou JT, Wang J, Yang FL, Jin CY, Zhang GQ. Anaerobic biotransformation of azo dye using polypyrrole/anthraquinonedisulphonate modified active carbon felt as a novel immobilized redox mediator. *Sep Purif Technol.* 2009; 66(2):375-82.
- [3] Pereira RA, Pereira MFR, Alves MM, Pereira L. Carbon based materials as novel redox mediators for dye wastewater biodegradation. *Appl Catal B - Environ.* 2014; 144:713-20.
- [4] Li LH, Wang J, Zhou J, Yang FL, Jin CY, Qu YY, et al. Enhancement of nitroaromatic compounds anaerobic biotransformation using a novel immobilized redox mediator prepared by electropolymerization. *Biores Technol.* 2008; 99(15):6908-16.
- [5] Amezcuita-Garcia HJ, Razo-Flores E, Cervantes FJ, Rangel-Mendez JR. Activated carbon fibers as redox mediators for the increased reduction of nitroaromatics. *Carbon.* 2013; 55:276-84.
- [6] Amezcuita-Garcia HJ, Razo-Flores E, Cervantes FJ, Rangel-Mendez JR. Anchorage of anthraquinone molecules onto activated carbon fibers to enhance the reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 2015; 90(9):1685-91.
- [7] Boehm HP. Some aspects of the surface-chemistry of carbon-blacks and other carbons. *Carbon.* 1994; 32(5):759-69.
- [8] Rangel-Mendez JR, Streat M. Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH. *Water Research.* 2002; 36(5):1244-52.
- [9] Amezcuita-Garcia HJ, Rangel-Mendez JR, Cervantes FJ, Razo-Flores E. Activated carbon fibers with redox-active functionalities improves the continuous anaerobic biotransformation of 4-nitrophenol. *Chem Eng J.* 2016; 286:208-15.