

Transformaciones Bióticas de Contaminantes Orgánicos

Bruce E. Rittmann

Traducción: Luisa Fernanda Cardona

Transformaciones Bióticas de Contaminantes Orgánicos

The Groundwater Project

Bruce E. Rittmann

*Profesor Regente de Ingeniería Ambiental
Director del Biodesign Swette Center for Environmental Biotechnology
Universidad Estatal de Arizona
Tempe, Arizona, EE.UU.*

Traducción: Luisa Fernanda Cardona

***Transformaciones bióticas de
contaminantes orgánicos***

*The Groundwater Project
Guelph, Ontario, Canada*

The Groundwater Project depende de financiamiento privado para la producción de libros y la gestión del proyecto.

Por favor considera hacer una donación al Groundwater Project para que los libros sigan estando disponibles de manera gratuita.

<https://gw-project.org/donate/>

Gracias.

Todos los derechos reservados. Esta publicación está protegida por derechos de autor. Ninguna parte de este libro puede ser reproducida de ninguna forma o por ningún motivo sin el permiso por escrito del autor (para solicitar el permiso, comuníquese a: permissions@gw-project.org). La distribución y reproducción comercial están estrictamente prohibidas.

Las obras de The Groundwater-Project (GW-Project) están protegidas por derechos de autor y se pueden descargar de forma gratuita en: gw-project.org. Cualquier persona puede utilizar y compartir los enlaces de gw-project.org para descargar el trabajo de The GW-Project. No está permitido hacer disponibles los documentos de GW-Project en otros sitios web ni enviar copias de los documentos directamente a otras personas. Por favor, respeta esta fuente de conocimiento gratuito que te beneficia a ti y a todos aquellos que desean aprender sobre agua subterránea.

Copyright © 2023 Bruce E. Rittmann (Autor).

Publicado por Groundwater Project, Guelph, Ontario, Canadá, 2023.

Rittmann, Bruce E.

Transformaciones bióticas de contaminantes orgánicos / Bruce E.

Rittmann - Guelph, Ontario, Canadá, 2023.

59 p.

ISBN: 978-1-77470-139-3

DOI: <https://doi.org/10.21083/OUSN4116>.

Por favor, considere registrarse en la lista de correo de GW-Project para mantenerse informado sobre nuevos lanzamientos de libros, eventos y formas de participar en GW-Project. Al inscribirse en nuestra lista de correos, nos ayuda a construir una comunidad global sobre aguas subterráneas. [Registrarse](#).

Cita en formato APA, 7a edición:

Rittmann, B. E. (2023). *Transformaciones bióticas de contaminantes orgánicos*. The Groundwater Project. <https://doi.org/10.21083/OUSN4116>.



Editores de dominio: John Cherry y Eileen Poeter.

Junta directiva: John Cherry, Shafick Adams, Richard Jackson, Ineke Kalwij, Renée Martin-Nagle, Everton de Oliveira, Marco Petitta y Eileen Poeter.

Imagen de portada: The Groundwater Project, 2022.

Traducción: Luisa Fernanda Cardona

Dedicatoria

A mis numerosos estudiantes y colegas, de quienes he aprendido tanto.

Tabla de Contenido

DEDICATORIA	VI
PRÓLOGO DE THE GROUNDWATER PROJECT	IX
PRÓLOGO	XI
PREFACIO	XII
AGRADECIMIENTOS	XIII
1 INTRODUCCIÓN	1
2 FUNDAMENTOS BÁSICOS DEL METABOLISMO MICROBIANO	0
2.1 DONADORES Y ACEPTORES DE ELECTRONES	1
2.2 SÍNTESIS DE BIOMASA.....	2
2.3 TRANSPORTE DE ELECTRONES Y ENERGÍA	3
2.4 REACCIONES CATABÓLICAS NORMALES	4
2.4.1 Hidroxilación y Deshidrogenación	5
2.4.2 β -Oxidación.....	6
2.4.3 El Ciclo del Ácido Cítrico	8
3 BIODEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS	9
3.1 ACTIVACIÓN POR MONO Y DIOXIGENACIÓN.....	10
3.2 S_{MIN} UTILIZACIÓN SECUNDARIA Y CO-METABOLISMO	12
3.3 HIDROFOBICIDAD Y BIODISPONIBILIDAD	13
3.4 ALGUNOS COMPUESTOS NECESITAN REDUCIRSE.....	15
4 HIDROCARBUROS	17
5 SUSTANCIAS ORGÁNICAS OXIGENADAS DE ESPECIAL INTERÉS	20
6 ALCANOS Y ALQUENOS CLORADOS	23
7 AROMÁTICOS CLORADOS	27
8 ENERGÉTICOS	31
9 SUSTANCIAS FLUOROALQUILADAS	33
10 CONCLUSIONES	35
11 EJERCICIOS	37
EJERCICIO 1	37
EJERCICIO 2	37
EJERCICIO 3	37
EJERCICIO 4	38
EJERCICIO 5	38
EJERCICIO 6	38
EJERCICIO 7	38
EJERCICIO 8	38
EJERCICIO 9	38
EJERCICIO 10	39
EJERCICIO 11	39
EJERCICIO 12	39
EJERCICIO 13	39
EJERCICIO 14	40
EJERCICIO 15	40

EJERCICIO 16	41
EJERCICIO 17	41
EJERCICIO 18	42
EJERCICIO 19	42
EJERCICIO 20	43
EJERCICIO 21	43
EJERCICIO 22	43
EJERCICIO 23	43
EJERCICIO 24	43
12 REFERENCIAS	44
13 SOLUCIONES	45
SOLUCIÓN EJERCICIO 1	45
SOLUCIÓN EJERCICIO 2	46
SOLUCIÓN EJERCICIO 4	47
SOLUCIÓN EJERCICIO 5	47
SOLUCIÓN EJERCICIO 6	47
SOLUCIÓN EJERCICIO 7	48
SOLUCIÓN EJERCICIO 8	48
SOLUCIÓN EJERCICIO 9	48
SOLUCIÓN EJERCICIO 10	48
SOLUCIÓN EJERCICIO 11	49
SOLUCIÓN EJERCICIO 12	49
SOLUCIÓN EJERCICIO 13	50
SOLUCIÓN EJERCICIO 14	50
SOLUCIÓN EJERCICIO 15	50
SOLUCIÓN EJERCICIO 16	51
SOLUCIÓN EJERCICIO 17	52
SOLUCIÓN EJERCICIO 18	53
SOLUCIÓN EJERCICIO 19	54
SOLUCIÓN EJERCICIO 20	54
SOLUCIÓN EJERCICIO 21	54
SOLUCIÓN EJERCICIO 23	55
SOLUCIÓN EJERCICIO 24	55
14 NOTACIONES	56
15 SOBRE EL AUTOR	57
16 SOBRE EL TRADUCTOR	58

Prólogo de The Groundwater Project

En la Cumbre del Agua de las Naciones Unidas (ONU) celebrada en diciembre de 2022, los delegados acordaron que las declaraciones de todos los principales eventos relacionados con las aguas subterráneas se unificarían en 2023 en un solo mensaje integral sobre las aguas subterráneas. Este mensaje fue presentado en la Conferencia del Agua de la ONU 2023, un evento histórico que destacó a nivel internacional la importancia de las aguas subterráneas para el futuro de la humanidad y los ecosistemas. Este mensaje aportó claridad a los problemas del agua subterránea para avanzar en la comprensión global de los desafíos que enfrentamos y las acciones necesarias para resolver los problemas de las aguas subterráneas en el mundo. La educación sobre las aguas subterráneas es clave.

El tema del Día Mundial del Agua 2023, *Acelerando el Cambio*, está en sintonía con el objetivo de GW- Project. GW- Project es una organización benéfica registrada en Canadá, fundada en 2018, comprometida con el avance de la educación sobre las aguas subterráneas como medio para acelerar las acciones relacionadas con nuestros recursos esenciales de agua subterránea. Con este fin, creamos y difundimos conocimientos a través de un enfoque único: la democratización del conocimiento sobre las aguas subterráneas. Actuamos sobre este principio a través de nuestra página web gw-project.org/, una plataforma global basada en el principio de que:

“El conocimiento debe ser libre y el mejor conocimiento debe ser conocimiento libre.”
Anónimo

La misión del GW-Project es promover el aprendizaje sobre las aguas subterráneas en todo el mundo. Esto se logra proporcionando materiales educativos accesibles, atractivos y de alta calidad, de forma gratuita en línea y en muchos idiomas, a todos aquellos que deseen aprender sobre las aguas subterráneas. En resumen, GW- Project proporciona el conocimiento esencial y las herramientas necesarias para desarrollar las aguas subterráneas de manera sostenible para el futuro de la humanidad y los ecosistemas. Este es un nuevo tipo de esfuerzo educativo global, posible gracias a las contribuciones de un grupo internacional de profesionales voluntarios de diversas disciplinas. Académicos, consultores y jubilados contribuyen escribiendo y/o revisando libros dirigidos a diversos niveles de lectores, desde niños hasta estudiantes de secundaria, universitarios y de posgrado, así como profesionales del campo de las aguas subterráneas. Más de 1,000 voluntarios dedicados de 127 países y seis continentes están involucrados, y la participación sigue creciendo.

Cientos de libros se publicarán en línea en los próximos años, primero en inglés, y luego en otros idiomas. Un principio importante de los libros de GW- Project es un fuerte énfasis en la visualización, con ilustraciones claras que estimulan el pensamiento espacial y crítico. En el futuro, las publicaciones también incluirán videos y otras herramientas de

aprendizaje dinámicas. Las ediciones revisadas de los libros se publicarán de vez en cuando. Se invita a los usuarios a proponer revisiones.

Le agradecemos por ser parte de la comunidad de GW-Project. Esperamos saber de usted acerca de su experiencia con el uso de los libros y materiales relacionados.

¡Agradecemos nuevas ideas y voluntarios!

Comité Directivo del GW-Project

Enero de 2023

Prólogo

Muchos compuestos orgánicos de origen industrial se encuentran en aguas subterráneas a concentraciones que comúnmente superan los estándares seguros de agua potable. Esto ha dado lugar a una industria activa que opera en todo el mundo para la evaluación y remediación de sitios contaminados industriales, militares, de disposición de residuos y otros. Con el tiempo, muchos de estos contaminantes disminuyen en concentración debido a procesos microbianos *in situ*, que pueden denominar colectivamente como biodegradación. Este libro, "*Transformaciones Bióticas de Contaminantes Orgánicos*", describe cómo los microorganismos median reacciones para transformar contaminantes orgánicos en las aguas subterráneas, a menudo en productos inocuos, de manera natural o con intervención humana planificada. Se centra en las categorías más comunes de productos químicos orgánicos en aguas subterráneas, incluidos los PFAS, que es la categoría más reciente en recibir atención generalizada. El autor también aborda las transformaciones que conducen a una degradación de la calidad del agua subterránea debido a la degradación incompleta.

Para entender la biodegradación, es necesario reconocer que los microbios son entidades vivas y, al igual que los seres humanos, requieren alimento, nutrientes y un entorno adecuado. Estas necesidades convierten a los microbios en nuestros aliados, ya que pueden prosperar biodegradando contaminantes orgánicos. Este libro tiene como objetivo permitir al lector reflexionar sobre el estado de los contaminantes orgánicos en aguas subterráneas en función de parámetros básicos que determinan si la degradación puede o no ocurrir. Esto establece las bases para comprender si las intervenciones ingenieriles pueden acelerar el proceso de degradación. Las reacciones bioquímicas que representan las transformaciones de las categorías de contaminantes más relevantes se presentan como ecuaciones esquemáticas para ayudar al lector a seguir el rastro de los reactivos, productos de reacción y flujos de energía.

El autor, Bruce Rittmann, es Profesor Regente de Ingeniería Ambiental y Director del *Swette Center for Environmental Biotechnology* en el *BioDesign Institute* de la Universidad Estatal de Arizona. El Dr. Rittmann tiene amplios intereses de investigación sobre cómo los microbios contribuyen a hacer más sostenible a la sociedad humana. Es miembro de la U.S. National Academy of Engineering y recibió el premio Stockholm Water Prize en 2018 por sus contribuciones al tratamiento del agua mediante biotecnología ambiental. Ha publicado más de 830 artículos en revistas, libros y capítulos de libros, y posee 21 patentes. Es reconocido por ser pionero en el desarrollo de los fundamentos de los biofilms y por su contribución a su uso en la limpieza de aguas, suelos y ecosistemas contaminados.

John Cherry, Líder de The Groundwater Project
Guelph, Ontario, Canadá, noviembre, 2023

Prefacio

"*Transformaciones Bióticas de Contaminantes Orgánicos*" describe cómo los microorganismos pueden transformar contaminantes de aguas subterráneas en productos inocuos. Estas transformaciones pueden ocurrir sin intervención humana, como en la atenuación natural, o pueden ser impulsadas por diversas formas de biorremediación ingenieril. En ambos casos, las transformaciones son mediadas por microorganismos que deben crecer y mantenerse a sí mismos mediante sus procesos metabólicos normales.

En algunas ocasiones, las transformaciones de los contaminantes forman parte de los procesos metabólicos habituales de los microorganismos. En otros casos, son reacciones especializadas realizadas por ciertos microorganismos. "*Transformaciones Bióticas de Contaminantes Orgánicos*" establece las bases para comprender tanto los procesos rutinarios como los especializados, así como la interacción entre ambos. Este conocimiento permitirá a los lectores evaluar y gestionar las transformaciones bióticas que ocurren en la investigación y práctica de la biorremediación.

Es fundamental que los lectores posean un conocimiento básico de química para aprovechar al máximo la información de este libro. Este conocimiento básico podría describirse como "química de primer semestre", que habilita al lector para interpretar fórmulas químicas y reacciones presentadas de manera lineal. Las reacciones también se ilustran en un formato estructural de "línea y bola", familiar para quienes han cursado química orgánica. Además, el lector debería sentirse familiarizado con conceptos químicos como oxidación/reducción, ácido/base y las propiedades hidrofóbicas/hidrofílicas.

Comencé a involucrarme en el estudio de aguas subterráneas y el destino biológico de los compuestos orgánicos a finales de la década de 1970, cuando era estudiante de doctorado en Stanford. Tuve la gran fortuna de trabajar con el Dr. Perry McCarty en su primer gran proyecto sobre contaminantes de aguas subterráneas. Fue un proyecto altamente interdisciplinario, y yo era responsable de los aspectos microbiológicos. Esta experiencia me permitió aprender sobre transformaciones bioquímicas, cinética de biofilmes, flujo de aguas subterráneas y procesos de transporte. Fue una base excepcional para mí, y he continuado aprendiendo y trabajando en investigación sobre remediación de aguas subterráneas desde entonces, aunque también abordé muchas otras áreas en lo que hoy conocemos como biotecnología ambiental. Actualmente, soy el director del *Biodesign Swette Center for Environmental Biotechnology* en la Universidad Estatal de Arizona. También soy Profesor Regente de Ingeniería Ambiental en ASU. Soy miembro de la Academia Nacional de Ingeniería de EE. UU., miembro distinguido de la Sociedad Americana de Ingenieros Civiles, miembro de 5 organizaciones profesionales y ganador del Premio del Agua de Estocolmo 2018.

Bruce E. Rittmann

Tempe Arizona, EE. UU., noviembre 2023

Agradecimientos

Expreso mi más profundo agradecimiento a las siguientes personas por sus exhaustivas y valiosas revisiones y contribuciones a este libro:

- ❖ Dr. Jim Spain, Profesor Emérito, Escuela de Ingeniería Civil y Ambiental, Georgia Tech, EE. UU.;
- ❖ Dr. Doug Mackay, Profesor Emérito, Recursos de Tierra, Aire y Agua, Universidad de California en Davis, Davis, EE. UU.;
- ❖ Dr. Lewis Semprini, Profesor Distinguido de Ingeniería Ambiental, Universidad Estatal de Oregón, EE. UU.;
- ❖ Dr. Eric Seagren, Profesor de Ingeniería Civil y Ambiental, Universidad Tecnológica de Michigan, EE. UU.;
- ❖ Dr. Rebecca Parales, Profesora, Departamento de Microbiología y Genética Molecular, UC Davis, EE. UU.;
- ❖ Connie Bryson, Editora, The Groundwater Project, Guelph, Canadá;
- ❖ Matthys Dippenaar, Profesor Asociado, Ingeniería Geológica e Hidrogeología, Universidad de Pretoria, Pretoria, Sudáfrica.

Un reconocimiento especial a Danilo Amendola, Neto Breda y Yihao Luo, quienes elaboraron todos los gráficos. Mi gratitud también para Amanda Sills y el equipo de diseño de The Groundwater Project, por su minuciosa supervisión y edición de este libro. Agradezco especialmente a Eileen Poeter (Colorado School of Mines, Golden, Colorado, EE. UU.) por la revisión, edición y producción de esta obra.

Es importante señalar que las citas correspondientes se incluyen para las figuras tomadas o adaptadas de otras fuentes. Todas las figuras que no presentan dicha atribución son originales de GW-Project creadas específicamente para este libro.

1 Introducción

Los contaminantes orgánicos son químicos tóxicos que representan desafíos significativos para la salud de las poblaciones y los ecosistemas. Estos compuestos se han acumulado a un ritmo alarmante desde el inicio de la revolución industrial y, sujetos a vientos y corrientes, a menudo se dispersan ampliamente más allá de su punto de origen, así como a lo largo de la cadena alimentaria. Debido a su toxicidad, persistencia y propagación, gestionar los riesgos asociados con los contaminantes orgánicos es un problema global que requiere acciones novedosas. Transformar los contaminantes orgánicos en productos inofensivos o menos dañinos es un enfoque que ha ido cobrando cada vez más atención en la comunidad científica.

Los microorganismos a menudo pueden facilitar estas transformaciones. En este libro, discuto qué tipos de transformaciones pueden llevarse a cabo para descomponer sustancias nocivas en menos dañinas y cómo evaluar y crear los entornos más favorables para la optimización de la transformación biótica de contaminantes orgánicos.

2 Fundamentos Básicos del Metabolismo Microbiano

Los microorganismos pueden transformar contaminantes orgánicos en productos inofensivos o menos peligrosos. Cuando estos procesos de transformación se gestionan activamente, se conocen como *biorremediación* o *biorremediación ingenieril*. La Figura 1 muestra un ejemplo donde se puede aplicar el metabolismo microbiano: se trata de una barrera reactiva creada al estimular el crecimiento y metabolismo de bacterias capaces de biodegradar un contaminante soluble que proviene de aguas arriba. Estos procesos de transformación también pueden ocurrir de forma natural en aguas subterráneas, lo cual es una parte fundamental de la *atenuación natural* en un sitio contaminado. Ya sea que los procesos sean ingenieriles o no, solo se producen cuando los microorganismos adecuados están presentes y cuentan con todas las condiciones necesarias para crecer, sostenerse y llevar a cabo los procesos de transformación deseados.

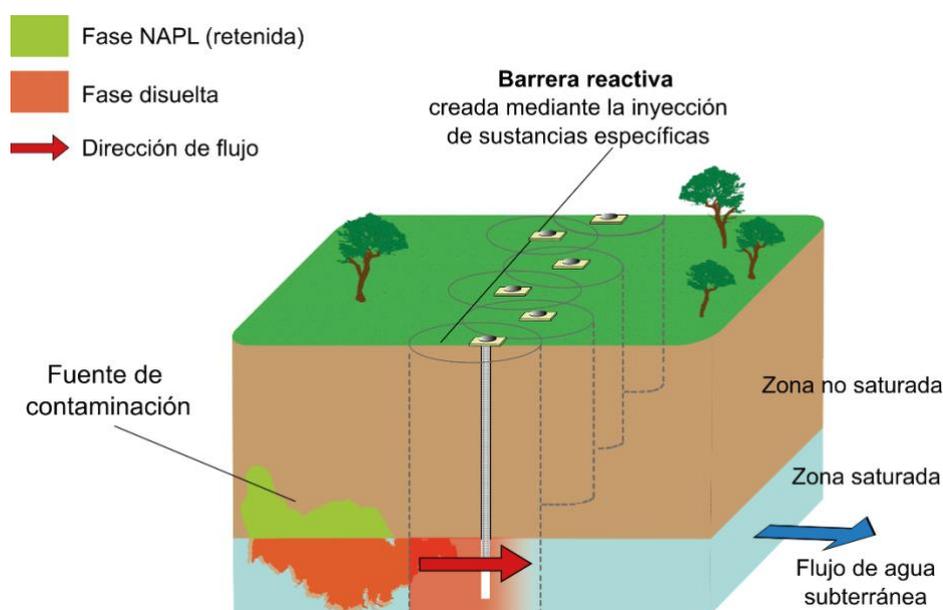


Figura 1 - Un ejemplo de un método de biorremediación diseñado para la descontaminación subterránea/ de aguas subterráneas cuando la fuente del contaminante es un Líquido de Fase No Acuosa (NAPL, por sus siglas en inglés). El crecimiento y metabolismo microbiano se estimulan mediante la adición de sustancias específicas que las bacterias requieren, lo que crea una barrera reactiva permeable. La biodegradación ocurre a medida que los contaminantes disueltos se desplazan con el agua a través de la barrera reactiva permeable.

El objetivo principal de este libro es proporcionar una base para entender tres factores interrelacionados.

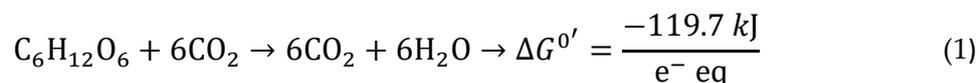
1. Cómo crecen y se mantienen los microorganismos.
2. Cómo las clases importantes de contaminantes orgánicos pueden ser transformadas por acción microbiana.
3. Las condiciones necesarias para que se produzcan los factores 1 y 2, es decir, que los microorganismos adecuados estén presentes, se mantengan y estén

activos en procesos metabólicos que conviertan los contaminantes orgánicos en productos inocuos.

Esta sección aborda el primer factor: cómo crecen y se desarrollan los microorganismos. Esto se conoce como su *metabolismo*. Aunque los principios del metabolismo son los mismos para todos los organismos, el enfoque aquí es en las bacterias, debido a que son responsables de casi todos los procesos importantes de transformación microbiana en aguas subterráneas. Información adicional sobre las bacterias y los principios de su metabolismo se puede encontrar en los capítulos 2, 3, 5 y 6 de Rittmann y McCarty (2020), como también en Madigan et al. (2019), Ferris et al. (2021), y Wackett y Robinson (2020).

2.1 Donadores y Aceptores de Electrones

De cierta forma, las bacterias son iguales a los humanos. Ambos necesitan "comer y respirar" para crecer y mantenerse. Todos estamos familiarizados con los alimentos que comemos y el oxígeno (O₂) que respiramos del aire. Las bacterias hacen esencialmente lo mismo, pero usamos diferentes términos para referirnos a los alimentos y el aire: sustrato donador de electrones (alimento) y sustrato aceptador de electrones (O₂). El término *sustrato* significa que las bacterias los utilizan para obtener energía, crecer y mantenerse. El *sustrato donador de electrones* es una fuente de electrones, lo que implica que se oxida para liberar electrones. El *sustrato aceptador de electrones* recibe esos electrones, lo que significa que se reduce. Un par donador + aceptador de electrones funciona para las bacterias (y para nosotros también) cuando la transferencia de electrones desde el donador al aceptador genera energía que las bacterias pueden aprovechar en una forma utilizable. Dado que los humanos son grandes y complejos, solo pueden usar par donador + aceptador que generen una gran cantidad de energía por cada electrón que se transfiere del donador al aceptador. Un buen ejemplo, mostrado en la Ecuación (1), ocurre cuando el donador es un carbohidrato (como una pizza o una barra de chocolate) y el aceptador es O₂ (como al respirar).



donde:

$\Delta G^{0'}$ = La energía libre estándar de la reacción a pH=7 y normalizada a un electrón equivalente (e⁻ eq)

Un mol de carbohidrato (C₆H₁₂O₆) se oxida completamente a 6CO₂, lo que libera 24 e⁻ eq que se transfieren a 6O₂, reduciendo el O en O₂ al O en CO₂ y en H₂O.

Cuando se presenta la oportunidad, muchas bacterias realizan gustosamente la misma reacción, porque el rendimiento energético ($\Delta G^{0'} = -119.7 \text{ kJ}/(\text{e}^- \text{ eq})$) es muy grande. Sin embargo, las bacterias no se limitan únicamente a reacciones que generan un gran $\Delta G^{0'}$ porque son pequeñas y simples. En otras palabras, las bacterias tienen costos

operativos bajos, lo que significa que pueden crecer y mantenerse cuando el par donador + aceptor genera un $\Delta G^{0'}$ mucho más pequeño. Cuando el enfoque está en transformar contaminantes orgánicos, la gran diferencia en el rendimiento energético proviene del sustrato aceptor de electrones (Tabla 1).

Tabla 1 - Lista de valores $\Delta G^{0'}$ con los carbohidratos como donantes, pero con una variedad de aceptores que las bacterias u otros microorganismos procariotas son capaces de utilizar.

Aceptor de electrones y producto reducido	$\Delta G^{0'}$ kJ/e ⁻⁰ eq
Oxígeno (O ₂) a H ₂ O	-119.7
Hierro férrico (Fe ³⁺) a hierro ferroso	-115.2
Nitrado (NO ₃ ⁻) a gas dinitrógeno(N ₂)	-113.2
Selenato (SeO ₄ ²⁻) a Se ⁰ elemental	-72.6
Sulfato (SO ₄ ²⁻) to H ₂ S	-20.1
Dióxido de carbono (CO ₂) a metano (CH ₄)	-17.4

Aunque los rendimientos energéticos para el hierro férrico (Fe³⁺) y el nitrato son casi tan grandes como los del O₂ son mucho menores para el sulfato y el dióxido de carbono. A pesar de los bajos rendimientos energéticos del sulfato y el CO₂, muchos microorganismos procariotas pueden crecer utilizándolos como su sustrato aceptor de electrones, porque los microorganismos son pequeños, simples y tienen bajos costos operativos.

El [Ejercicio 1](#) ofrece la oportunidad para calcular los valores de $\Delta G^{0'}$ cuando el acetato se oxida, utilizando los aceptores listados en la Tabla 1. El [Ejercicio 2](#) ofrece la oportunidad de calcular $\Delta G^{0'}$ cuando el tolueno se oxida, utilizando los mismos aceptores.

2.2 Síntesis de Biomasa

La mayor parte de la energía generada al transferir electrones del donante al aceptor se utiliza para sintetizar nueva biomasa, que podemos representar simplemente como C₅H₇O₂N. Los elementos clave en la biomasa son el carbono (C) y el nitrógeno (N). El carbono representa aproximadamente el 50 % del peso seco de la biomasa y contiene alrededor del 71 % de los equivalentes electrónicos de las células. Por su parte, el nitrógeno constituye aproximadamente el 12.5 % del peso seco y aporta alrededor del 29 % de los equivalentes electrónicos de la célula. Así, C y N representan una demanda significativa de equivalentes electrónicos que provienen del sustrato donante y, en algunos casos, de la fuente de nitrógeno. Los electrones en un sustrato donante se dividen entre la generación de energía (transferencia al sustrato aceptor) y la inversión en nueva biomasa. Un electrón utilizado en la síntesis no puede ser empleado para generar energía, y viceversa.

La biomasa está compuesta principalmente por polímeros como polisacáridos, proteínas, ácidos nucleicos y bicapas lipídicas. La construcción y el mantenimiento de estos

polímeros implican un gasto energético para las células. Además, los bloques de construcción básicos (por ejemplo, carbohidratos, aminoácidos, nucleótidos y ácidos grasos) deben ser producidos a partir de la fuente de carbono y nitrógeno de la célula, lo que generalmente representa otro paso que requiere energía. Todo esto implica que la síntesis de biomasa consume energía de tres maneras:

1. desviar electrones del sustrato aceptador
2. producir los bloques de construcción básicos a partir de las fuentes disponibles de carbono (C) y nitrógeno (N), y
3. ensamblar los polímeros completos.

Las células equilibran todos los flujos de energía y electrones. Un método cuantitativo para equilibrar estos flujos y estimar cuánta biomasa se puede sintetizar a partir de un par donante-aceptador es el tema del Capítulo 5 de Rittmann y McCarty (2020). La fórmula "normal" para la biomasa es $C_5H_7O_2N$. Cuando se incluye el contenido de fósforo (P), la fórmula se expresa como $C_5H_7O_2NP_x$. El [Ejercicio 3](#) ofrece la oportunidad de practicar la determinación del peso molecular de $C_5H_7O_2NP_x$ y el valor de x .

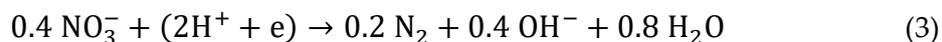
2.3 Transporte de Electrones y Energía

Los electrones y la energía no "flotan" libremente dentro de las células bacterianas. Sino que, se transportan mediante moléculas que permiten a las células aprovechar los electrones y la energía de manera eficiente donde se necesitan. El principal transportador de energía es el ATP, o trifosfato de adenosina. Este compuesto almacena energía en el enlace de alta energía del tercer fosfato, que libera energía al hidrolizarse para formar adenosina difosfato (ADP). El ATP puede moverse dentro de la célula y ser utilizado según sea necesario.

Los electrones son transportados de dos maneras claramente diferentes. El primer transportador es *nicotinamide dinucleotide* (NAD). La forma oxidada de NAD es el catión NAD^+ , que puede aceptar dos electrones ($2e^-$) y dos protones ($2H^+$) para convertirse en $NADH + H^+$. Al igual que el TFA, el NADH puede moverse por la célula y donar sus dos electrones para reacciones que los requieran. Del mismo modo, el NAD^+ puede desplazarse por la célula y aceptar electrones de reacciones de oxidación. La presencia de estas moléculas móviles es fundamental para las transformaciones de contaminantes orgánicos, como se explicará en las secciones posteriores de este libro.

El segundo tipo de transportador no es móvil; está anclado en la membrana de la célula. Este transportador es una cadena de transporte de electrones que funciona de manera similar a una "brigada de cubos" utilizada en el pasado para combatir incendios. Una serie de moléculas están organizadas de manera precisa en la membrana, de tal forma que una molécula "transfiere" un electrón a la siguiente (Madigan et al., 2019; Rittmann y McCarty, 2020). Estas moléculas son electroactivas, como citocromos y quinonas. Los electrones y protones se introducen inicialmente en la cadena de transporte de electrones a

partir del NADH o mediante la oxidación directa de un sustrato donante. Se desplazan a lo largo de la cadena hasta llegar a un aceptor terminal de electrones, como O_2 , NO_3^- , u otros aceptores mencionados en la sección 2.1 y ejemplificados en la ecuación (2) y ecuación (3).



En ciertos puntos de la cadena, los protones son exportados al exterior de la membrana, donde se acumulan, creando un gradiente de pH entre el exterior y el interior. Este gradiente de pH genera un gradiente de energía libre conocido como *fuerza protomotriz* (FPM); la importación de protones a lo largo de esta FPM proporciona la energía necesaria para sintetizar ATP a partir de ADP y un ion fosfato. De este modo, el flujo de electrones genera en última instancia el flujo de energía en ATP. ([Ejercicio 4](#)↓).

2.4 Reacciones Catabólicas Normales

El *catabolismo* es el conjunto de reacciones que los organismos utilizan para obtener energía, lo que les permite crecer y mantenerse. El inicio y el final del catabolismo son los sustratos donantes y aceptores de electrones. Es importante comprender que estos dos sustratos no reaccionan directamente entre sí. En cambio, el donante se oxida de manera gradual, típicamente liberando dos electrones por cada paso. Los electrones son transportados por el NADH y a lo largo de la cadena de transporte de electrones hasta alcanzar el sustrato aceptor, que a menudo se reduce de forma gradual (Figura 2). Debido a que el donante se oxida de manera progresiva, su oxidación completa requiere una serie de pasos que producen productos característicos, los cuales se convierten en los reactivos de los pasos siguientes. Lo mismo aplica a los pasos de reducción del aceptor de electrones. Aquí me enfoco en los pasos normales de oxidación de donantes de electrones orgánicos.

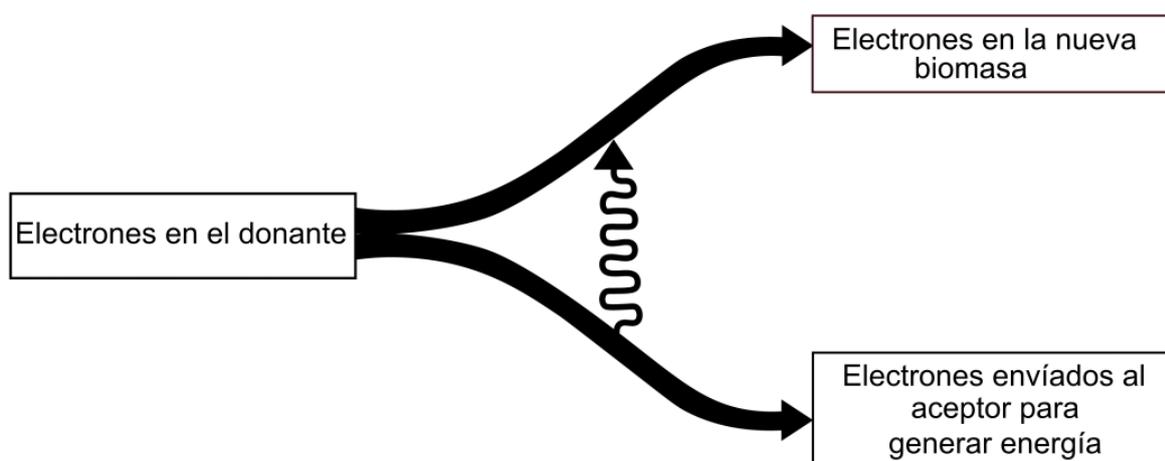


Figura 2 - Los electrones del donante de electrones de las bacterias se dividen entre la síntesis de nueva biomasa y la transferencia al aceptor de electrones para generar energía.

Dos razones explican por qué es esencial comprender los pasos normales de la oxidación del donante de electrones. Primero, estos son los pasos necesarios para que los

microorganismos obtengan electrones y energía para crecer y mantenerse. Si estos pasos no ocurren, los microorganismos no estarán presentes. Segundo, la biodegradación de contaminantes orgánicos involucra las mismas reacciones, aunque en algunas situaciones pueden ser necesarias otras reacciones.

Es importante entender cómo y dónde encaja la biodegradación de contaminantes orgánicos en el catabolismo normal. Cuando se integran, los microorganismos pueden obtener electrones y energía como parte de la biodegradación de los contaminantes. En este caso, la biotransformación del contaminante apoya la síntesis de la biomasa que lo biodegrada. Así, el contaminante orgánico se considera un *sustrato primario*. Un sustrato primario genera el flujo de electrones y energía que permite el crecimiento de la biomasa (Figura 3).



Figura 3 - Microorganismos que interactúan con el entorno para captar electrones y mantener su crecimiento, como parte del proceso de biodegradación de los contaminantes.

2.4.1 Hidroxilación y Deshidrogenación

Las reacciones clave para la oxidación gradual de los donantes de electrones orgánicos se conocen como *hidroxilación* y *deshidrogenación*, las cuales, al igual que todas las reacciones metabólicas, son catalizadas por enzimas. Ambas implican la oxidación de dos electrones de la molécula orgánica reaccionante, lo que produce $2(\text{H}^+ + \text{e}^-)$, que se utilizan para reducir NAD^+ a $\text{NADH} + \text{H}^+$. La diferencia radica en que la hidroxilación incluye H_2O como reactante, lo que genera un producto oxidado que contiene un nuevo grupo

hidroxilo (-OH); en cambio, la deshidrogenación no utiliza H₂O ni añade -OH. La Figura 4 presenta ejemplos de reacciones básicas de hidroxilación y deshidrogenación para el etanol (CH₃CH₂OH). Esta figura contiene tres lecciones esenciales que debemos recordar.

1. Ambas reacciones eliminan dos electrones del reactante orgánico y los transfieren a NAD⁺; así, la oxidación del etanol a ácido acético genera cuatro e⁻ equivalentes.
2. Las reacciones de hidrogenación e hidroxilación se alternan, lo que es un patrón típico.
3. El producto final es el ácido acético, que es un componente orgánico excepcionalmente importante dentro de las células microbianas. Lo que las células hacen con el ácido acético se describe en una sección posterior de este libro.

El [Ejercicios 5](#) y el [Ejercicio 6](#) ofrecen oportunidades para explorar las reacciones de hidroxilación y deshidrogenación.

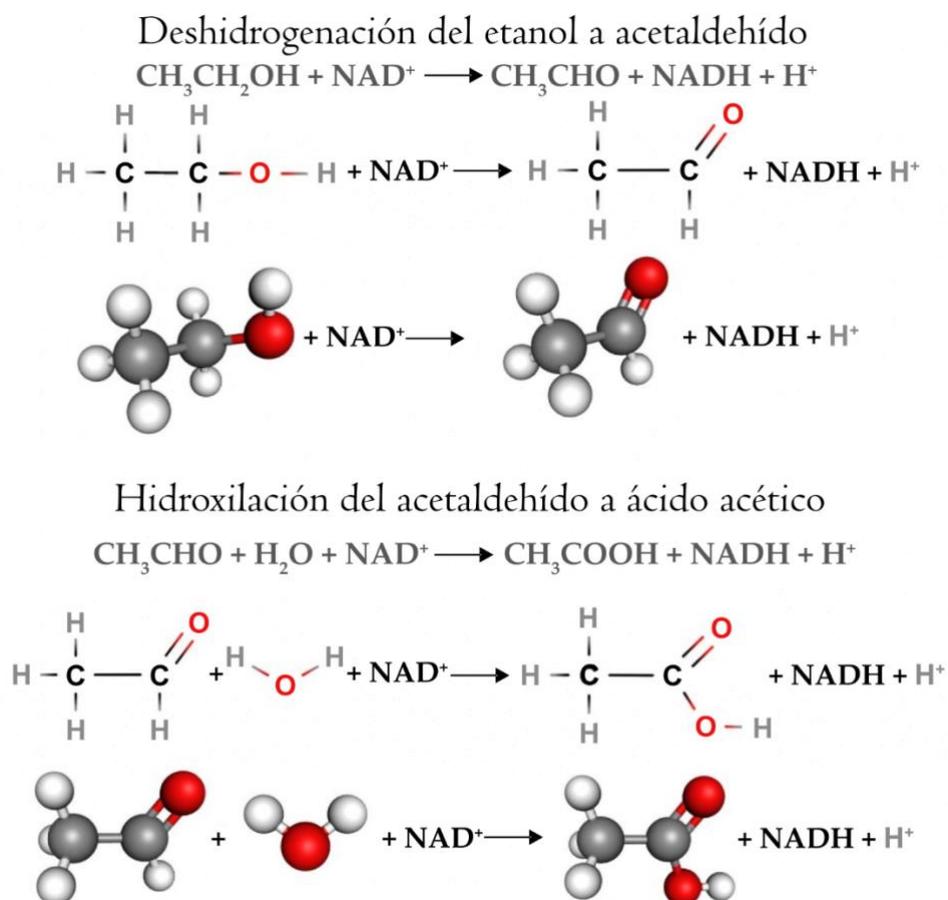


Figura 4 - Las reacciones de deshidrogenación e hidroxilación que convierten el etanol en acetato: deshidrogenación del etanol a acetaldehído e hidroxilación del acetaldehído a ácido acético. En ambos casos, el NAD⁺ recibe dos electrones y se reduce a NADH. Los átomos de oxígeno se presentan en rojo.

2.4.2 β-Oxidación

En la Figura 4, las reacciones de deshidrogenación e hidroxilación se llevan a cabo con moléculas que contienen dos átomos de carbono (es decir, etanol y acetaldehído). ¿Qué sucede si la molécula orgánica tiene más de dos átomos de carbono? La estrategia microbiana para manejar cadenas más largas es descomponer estos compuestos en una serie de ácidos acéticos. Esta estrategia se denomina *beta oxidación* (β), debido a que el carbono β (el segundo carbono después del grupo carboxilato) se oxida de manera gradual hasta convertirse en un grupo carboxilato, liberando ácido acético en el proceso.

La **Figura 5** ilustra los pasos de la β - oxidación , que también utiliza reacciones alternas de deshidrogenación e hidroxilación para oxidar progresivamente el carbono β . Además, se involucran pasos de hidratación e hidrólisis, pero los pasos claves son las dos oxidaciones del carbono β , que liberan cuatro e^- equivalentes junto con ácido acético. Los electrones pueden ser conducidos a la cadena de transporte de electrones para la generación de energía, y el ácido acético puede ser conducido al ciclo del ácido cítrico, que es el tema de la siguiente sección de este libro. El [Ejercicio 7](#) ofrece la oportunidad de explorar la β - oxidación.

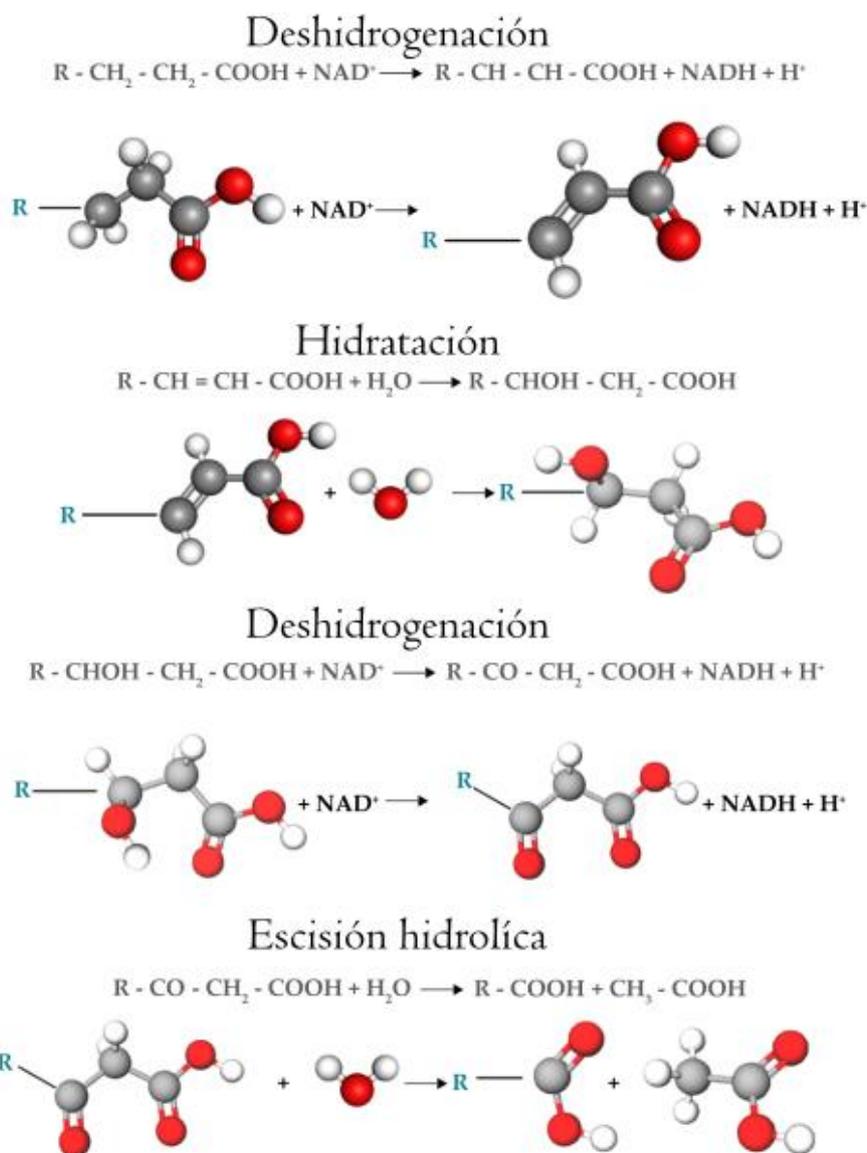


Figura 5 - Ilustración de cómo la β -oxidación oxida paso a paso el carbono β (el C adyacente al COOH) hasta que se convierte en un grupo carboxilato, con la liberación de ácido acético (CH_3COOH) por escisión hidrolítica. R representa un grupo orgánico (por ejemplo, una cadena de carbono o un grupo aromático) unido al carbono β ; este no se altera durante una ronda de β -oxidación. Los átomos de oxígeno están en rojo.

2.4.3 El Ciclo del Ácido Cítrico

Las reacciones alternas de deshidrogenación e hidroxilación generan ácido acético, como se muestra en la Figura 4 y en la Figura 5. Este ácido es excepcionalmente valioso para las células microbianas. El principal mecanismo mediante el cual los microorganismos utilizan el ácido acético es el *ciclo del ácido cítrico*. La Figura 6 presenta una versión simplificada de este ciclo, que recibe su nombre del paso en el que una molécula de ácido acético (dos carbonos) se combina con una molécula de ácido oxaloacético (cuatro carbonos) para formar ácido cítrico (seis carbonos). El ciclo comprende una serie de reacciones que incluyen dos deshidrogenaciones y dos hidroxilaciones, las cuales recuperan los ocho e^- equivalentes, liberan dos moléculas de CO_2 y regeneran el ácido

oxaloacético para iniciar otra vuelta del ciclo. La reacción global para una vuelta del ciclo del ácido cítrico se muestra en la ecuación (4) y en la Figura 6.

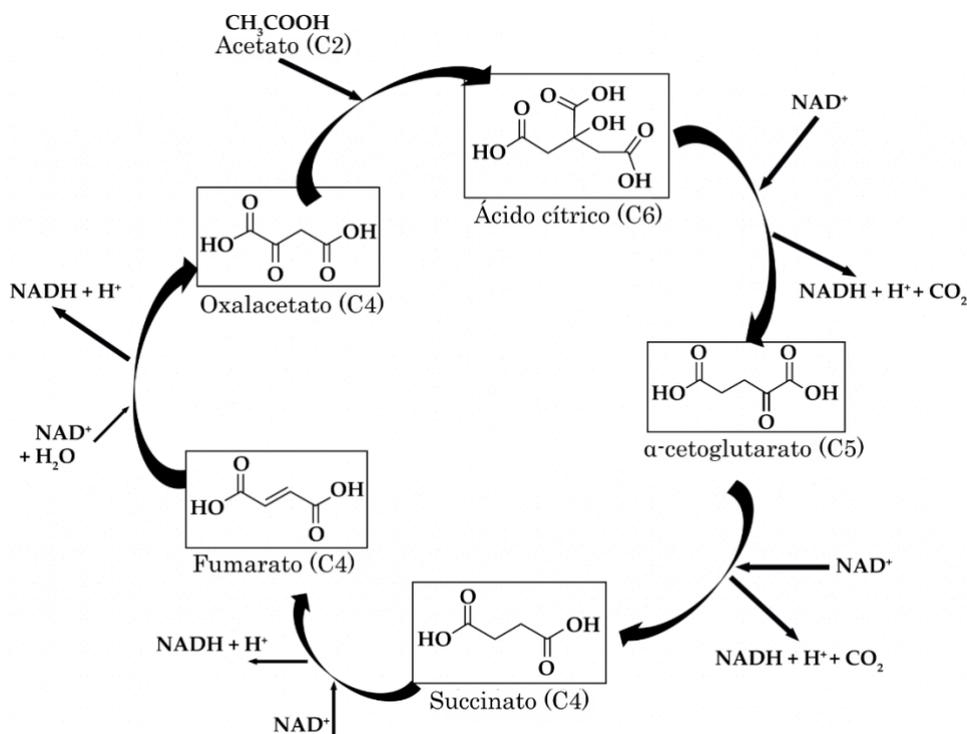


Figura 6 - Una versión simplificada del ciclo del ácido cítrico, que enfatiza la entrada de acetato, la liberación de dos moléculas de CO_2 y los cuatro pasos de oxidación. El ácido cítrico entra en el ciclo unido al transportador coenzima A (CoA), que no se ilustra aquí por simplicidad.

Además de generar un flujo de electrones, el ciclo del ácido cítrico aporta valor a los microorganismos de otra manera. Los intermediarios de seis y cinco carbonos (denominados a veces como C6 y C5) pueden ser utilizados en síntesis que requieren moléculas orgánicas con más de dos átomos de carbono. Desviar estos compuestos fuera del ciclo implica un costo en términos de flujo de electrones y energía, pero es una estrategia eficiente para transformar el ácido acético—el producto simple de muchas vías de reacciones catabólicas—en moléculas orgánicas más complejas necesarias para la fabricación de los polímeros que constituyen la mayor parte de la biomasa [Ejercicio 8](#) ↓.

3 Biodegradación de Contaminantes Orgánicos

La variedad de contaminantes orgánicos presentes en las aguas subterráneas es enorme, ya que nuestra sociedad moderna produce y consume productos químicos orgánicos para casi todos los aspectos de la vida humana: energía, agricultura, las industrias química y farmacéutica, limpieza, el sector militar, entre otros. Muchos de estos productos químicos se liberan al medio ambiente durante su fabricación, distribución, uso

y eliminación. Como resultado, muchos llegan a las aguas subterráneas y representan riesgos agudos o crónicos para la salud humana y los ecosistemas. Idealmente, los contaminantes pueden biodegradarse a formas inofensivas de manera natural o a través de biorremediación diseñada.

Aunque algunos contaminantes orgánicos comunes pueden biodegradarse mediante los procesos catabólicos normales descritos anteriormente, otros requieren consideraciones especiales. Es crucial determinar cuándo la biodegradación puede llevarse a cabo de manera convencional y cuándo son necesarias medidas específicas. Se requieren pasos especiales en situaciones como las siguientes:

- la estructura química de la molécula necesita ser modificada antes de que puedan iniciarse las reacciones habituales de deshidrogenación e hidroxilación;
- la transformación del contaminante no puede sustentar el crecimiento de las bacterias porque no genera suficiente (o ningún) flujo de electrones para producir ATP;
- el compuesto no es accesible para las bacterias; y
- el compuesto necesita ser reducido, no oxidado.

Esta sección proporciona el contexto necesario para entender por qué y cuándo se requieren consideraciones especiales. Las Secciones 4 a 9 resumen información sobre la biodegradabilidad de contaminantes orgánicos comunes. Para obtener información más detallada, se pueden consultar los Capítulos 3, 5 y B2 de Rittmann y McCarty (2020). Además, el contexto sobre cómo aplicar esta información a la biorremediación se encuentra en los informes del Consejo Nacional de Investigación (NRC; 1993), NRC (2000), Moyer y Kostecki (2003), y Rittmann et al. (1994). Todas las reacciones son catalizadas por enzimas, y una excelente revisión sobre las enzimas relevantes la proporciona Wackett y Robinson (2020). Otro recurso valioso para detalles sobre rutas metabólicas y enzimas es la base de datos de Biocatálisis/Biodegradación de EAWAG (<http://eawag-bbd.ethz.ch/>).

3.1 Activación por Mono y Dioxigenación

Las reacciones de hidrogenación e hidroxilación se realizan con moléculas orgánicas que ya contienen al menos un grupo funcional con oxígeno, como $-OH$ en los alcoholes o $-COOH$ en los ácidos carboxílicos. Si falta un grupo que contenga oxígeno, el primer paso consiste en insertar $-OH$ en la molécula. Las bacterias pueden llevar a cabo este proceso mediante reacciones de *monooxigenación* y *dioxigenación*. La Figura 7 ilustra ejemplos de cada una.

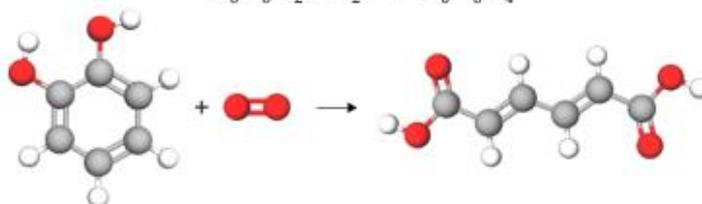
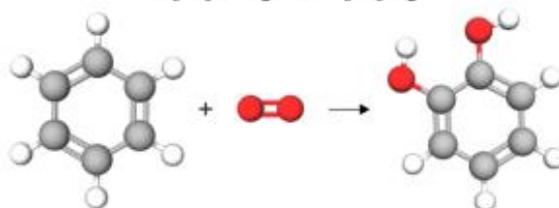
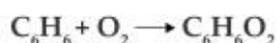
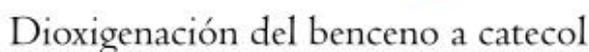
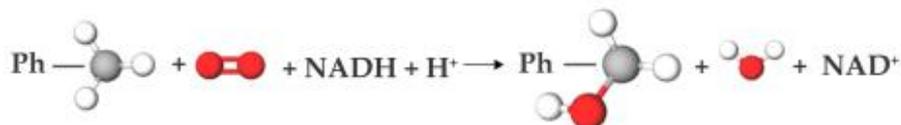
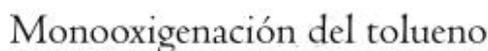
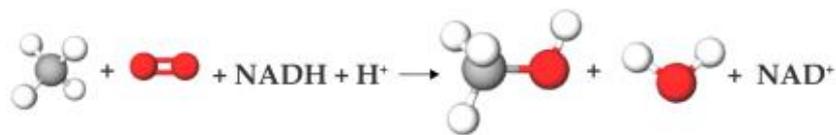
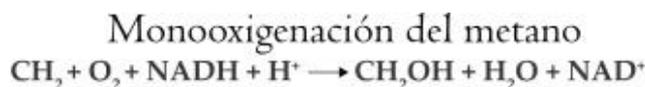


Figura 7 - Ejemplos de reacciones de monooxigenación y dioxygenación. Ph representa el grupo fenólico ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$). Los átomos de oxígeno están en rojo.

Las reacciones de monooxigenación y dioxygenación presentan tres características comunes.

1. En primer lugar, requieren oxígeno molecular (O_2) como reactante directo. Este O_2 no se utiliza como sustrato aceptor de electrones y su reducción no genera ATP. Sin embargo, esto significa que el O_2 debe estar presente.
2. Ambas reacciones reemplazan el átomo de hidrógeno $-\text{H}$ por un grupo hidroxilo $-\text{OH}$; las monooxigenaciones insertan un solo grupo $-\text{OH}$, mientras que las dioxygenaciones insertan dos grupos $-\text{OH}$. Estas inserciones dan lugar a los términos *monooxigenación* y *dioxygenación*, respectivamente, y el carbono se oxida mediante dos e^- equivalentes por cada grupo $-\text{OH}$.
3. La reacción global de monooxigenación y el primer paso de dioxygenación consumen NADH, aunque este se regenera en el segundo paso de la dioxygenación. A pesar de que el carbono se oxida en ambos casos, la

monooxigenación es un consumidor neto de e^- equivalentes (el NADH), mientras que la dioxigenación es neutra en cuanto a e^- equivalentes. Así, ambas reacciones de oxigenación son ejemplos de reacciones de *activación* que no proporcionan una ganancia directa de electrones y energía para las bacterias, pero abren la puerta a deshidrogenaciones y hidroxilaciones posteriores. El [Ejercicio 9](#) ofrece la oportunidad de practicar la monooxigenación y el [Ejercicio 10](#) permite considerar la dioxigenación.

3.2 S_{min} , Utilización Secundaria y Co-metabolismo

La tasa a la que el catabolismo produce energía debe ser suficientemente alta para satisfacer, al menos, las necesidades mínimas de mantenimiento de las células. Como la tasa de utilización del sustrato donante de electrones depende de su concentración, si esta es muy baja, puede que no se genere un flujo de energía suficiente para mantener a las bacterias vivas y activas a largo plazo. Este concepto se puede representar cuantitativamente mediante S_{min} , que es la concentración mínima de sustrato capaz de sostener la biomasa en estado estacionario. S_{min} se puede calcular como se muestra en la ecuación (5). El capítulo 6 en Rittmann y McCarty (2020) proporciona orientación para estimar los valores de K_s , b , Y , and q_{max} .

$$S_{min} = \frac{K_s b}{(Y q_{max}) - b} \quad (5)$$

donde:

S_{min} = concentración mínima de sustrato capaz de sostener la biomasa en estado estacionario (ML^{-3})

K_s = concentración del sustrato cuando la tasa de reacción es la mitad de la tasa máxima (ML^{-3})

b = tasa de descomposición endógena que representa la tasa de crecimiento necesaria para mantener la biomasa en estado estacionario (T^{-1})

Y = rendimiento verdadero, es decir, la biomasa generada por unidad de masa de sustrato utilizado (adimensional).

q_{max} = tasa máxima de utilización del sustrato, biomasa creada por unidad de masa de sustrato utilizado por unidad de tiempo ($MsMx^{-1}T^{-1}$)

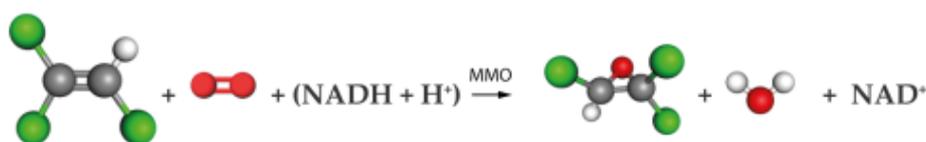
Cuando la concentración de un contaminante orgánico en el agua subterránea es mayor a su S_{min} , la biodegradación de ese contaminante puede mantener a las bacterias encargadas de su degradación. Sin embargo, las concentraciones de contaminantes orgánicos que representan riesgos para la salud o el medio ambiente suelen ser bajas (por ejemplo, $\mu g/L$) en comparación con los valores de S_{min} . En tales casos, la biodegradación del contaminante no puede mantener la biomasa necesaria para su degradación. No

obstante, la biodegradación es posible cuando las mismas bacterias son capaces de utilizar varios compuestos orgánicos simultáneamente, de modo que los flujos combinados de electrones y energía sean suficientes para sostener el crecimiento y mantenimiento de la biomasa. Esta situación se denomina utilización secundaria, lo que implica que la biodegradación de un sustrato se ve facilitada por la utilización simultánea de otro, o de varios otros sustratos. La utilización secundaria dirige la atención hacia otros compuestos orgánicos presentes en el agua subterránea, no solo hacia el contaminante objetivo. En el [Ejercicio 11](#) se presenta una oportunidad para practicar el cálculo de S_{min} .

Otro concepto importante para determinar por qué y cuándo son necesarias consideraciones especiales, es el *co-metabolismo*, que ocurre cuando una enzima que tiene como objetivo la transformación de un sustrato particular transforma accidentalmente otro sustrato. Aunque esto puede ser ventajoso en términos de desintoxicar el sustrato co-metabólico, no beneficia a las células. Esto se debe a que el producto co-metabólico no se transforma más, como ocurre en las reacciones de deshidrogenación e hidroxilación.

Cuantitativamente, Y es cero para un compuesto co-metabólico. Esto significa que el co-metabolismo depende de la presencia de otros sustratos para que la biomasa crezca y, por lo general, para inducir la expresión de la enzima clave (Figura 8).

Epoxidación del tricloroeteno (TCE) por metano monooxigenasa

$$\text{C}_2\text{HCl}_3 + \text{O}_2 + (\text{NADH} + \text{H}^+) \xrightarrow{\text{MMO}} \text{C}_2\text{HCl}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{NAD}^+$$


Oxidación del etilbenceno a ácido fenilacético

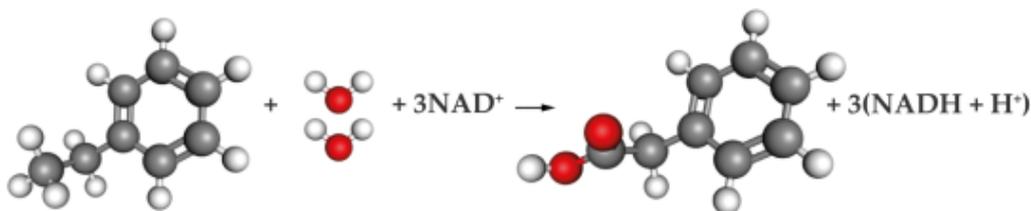


Figura 8 - Ejemplos de cometabolismo: epoxidación del TCE (tricloroeteno) por metano monooxigenasa (MMO) para formar tricloroacetilepóxido; y oxidación del etilbenceno a ácido fenilacético. Los átomos de oxígeno están en rojo y los átomos de cloro están en verde.

3.3 Hidrofobicidad y Biodisponibilidad

Muchos contaminantes orgánicos presentes en el agua subterránea son hidrofóbicos, lo que significa que tienen una baja solubilidad en agua; en otras palabras, “odian” disolverse en agua. En lugar de disolverse, estas moléculas hidrofóbicas se adsorben a los sólidos del suelo o del acuífero, o forman una fase líquida no acuosa (NAPL) separada. Los NAPL se dividen en dos tipos: NAPL ligeros (LNAPL) y NAPL densos

(DNAPL), siendo los LNAPL menos densos y flotando sobre el agua, mientras que los DNAPL son más densos y se hunden. Se requieren diferentes estrategias de remediación para eliminar adecuadamente los DNAPL y LNAPL. La Figura 9 muestra un ejemplo de biorremediación para un LNAPL.

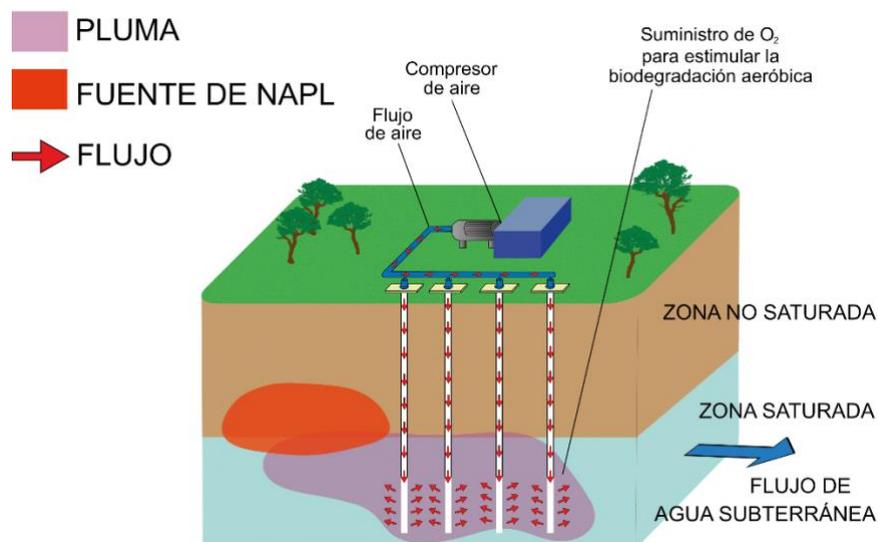


Figura 9 - Biosparging (es decir, inyección de aire presurizado en una zona contaminada para estimular la actividad biológica aeróbica *in situ*) como un método de biorremediación *in situ* de un LNAPL (líquido de fase no acuosa ligero) como la gasolina.

La hidrofobicidad de una molécula se puede evaluar mediante su coeficiente de reparto octanol-agua (K_{ow}), expresado en unidades de $L_{H_2O}/L_{octanol}$. Un valor de K_{ow} superior a $10 L_{H_2O}/L_{octanol}$ indica una hidrofobicidad considerable; los compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos presentan valores K_{ow} que superan $10^4 L_{H_2O}/L_{octanol}$. La mayor parte de la masa de un contaminante hidrofóbico se encuentra adsorbida en la matriz mineral o como producto libre en la fuente de NAPL, y no en el agua ([Ejercicio 12](#)) \downarrow .

Las bacterias solo pueden utilizar las moléculas orgánicas que están disueltas en el agua; a esto se le denomina como estar *biodisponible* para las bacterias. La baja solubilidad en agua significa que la concentración de contaminantes orgánicos biodisponibles en el agua subterránea es siempre baja. Esto puede llevar a una limitación de S_{min} que impida acumular suficiente biomasa, a menos que las bacterias sean capaces de utilizar varios sustratos simultáneamente.

La disolución de compuestos hidrofóbicos en el agua subterránea suele ser lenta, lo que significa que la gran masa de contaminantes adsorbidos o vinculados a NAPL representa una fuente de contaminación a largo plazo para el agua subterránea. Por lo tanto, la biorremediación *in situ* generalmente es un proceso que requiere muchos años, o incluso décadas, para completarse.

3.4 Algunos Compuestos Necesitan Reducirse

La discusión hasta ahora en este libro ha abordado a los compuestos orgánicos como sustratos donantes de electrones; es decir, compuestos que se biodegradan a través de reacciones de oxidación, como deshidrogenaciones, hidroxilaciones y mono o di-oxigenaciones. Sin embargo, algunos de los contaminantes orgánicos más problemáticos en el agua subterránea contienen sustituyentes oxidados que provocan la oxidación de su carbono. Estos sustituyentes incluyen halógenos (particularmente Cl y F) y grupos nitrogenados oxidados (especialmente grupos nitro y nitroso). Debido a que el carbono está oxidado, el contaminante orgánico puede convertirse en un aceptor de electrones, siempre que estén presentes materiales que puedan funcionar como sustratos donantes de electrones. Ejemplos de sustratos donantes de electrones se presentan en las Secciones 6 a 9 de este libro.

Es fundamental distinguir si el contaminante orgánico de interés necesita ser oxidado o reducido. Si se va a oxidar, entonces debe proporcionarse un aceptor de electrones (de forma natural o mediante métodos ingenieriles) a una tasa suficiente para completar la oxidación del sustrato donante. Si el contaminante orgánico actúa como aceptor de electrones, debe suministrarse un donante de electrones a una tasa adecuada. Malinterpretar lo que debe proporcionarse socavará por completo las posibilidades de una biorremediación exitosa. La Figura 10 ilustra cómo se implementan correctamente los dos escenarios. El [Ejercicio 13](#)  permite una oportunidad adicional para practicar los conceptos presentados en esta sección.

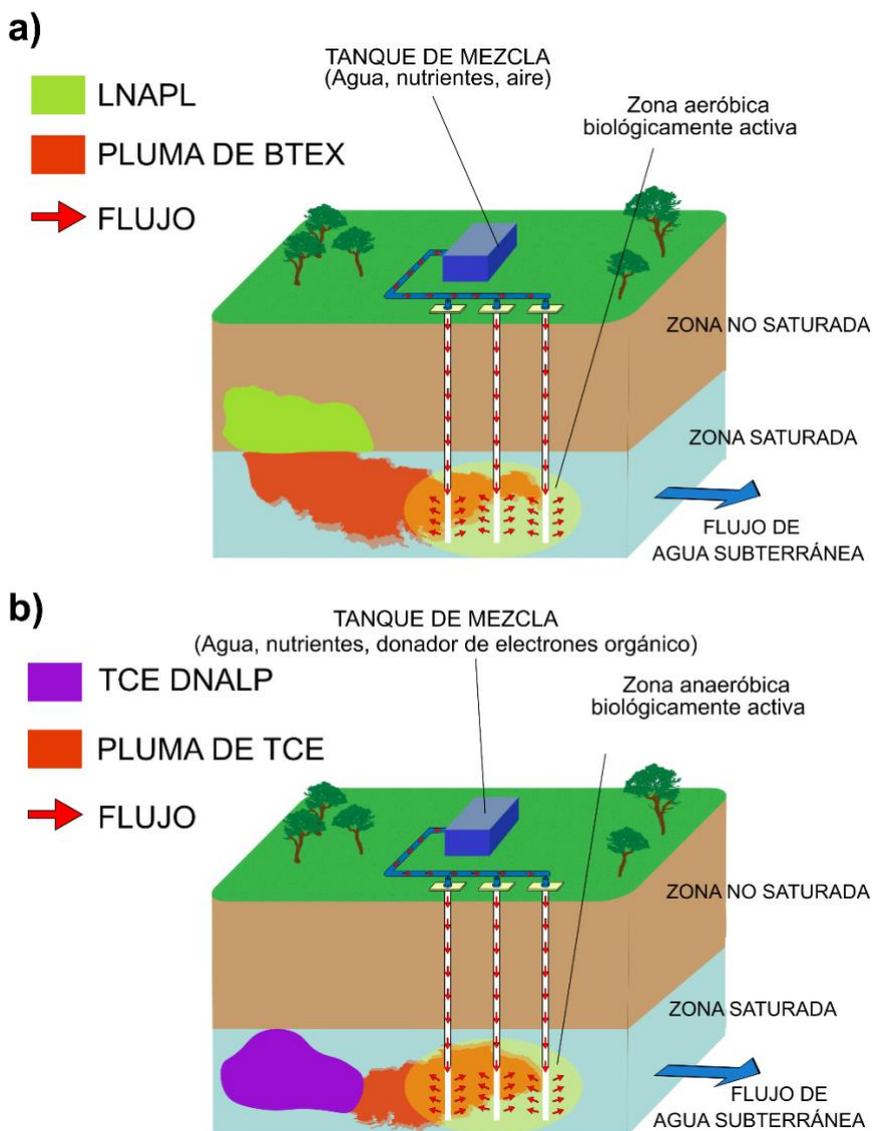


Figura 10 - Ejemplos de suministro del sustrato adecuado para estimular la biorremediación. a) Estimulación de la biodegradación aeróbica de BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno) en un LNAPL (líquido de fase no acuosa ligero). b) Estimulación de la dechloración reductiva del TCE (tricloroetileno) en un DNAPL (líquido de fase no acuosa densa).

4 Hidrocarburos

Los hidrocarburos son moléculas orgánicas que contienen únicamente carbono e hidrógeno. La contaminación por hidrocarburos proviene principalmente del petróleo y sus productos. La diversidad de estructuras químicas es casi infinita, ya que el petróleo en sí es una mezcla de miles de constituyentes orgánicos, y los productos derivados del petróleo utilizan prácticamente cada compuesto químico presente en la materia prima del petróleo. Los hidrocarburos incluyen cadenas alifáticas (normales y ramificadas), alifáticos cíclicos y aromáticos con uno o múltiples anillos. La Figura 11 muestra algunas de las formas químicas de los hidrocarburos.

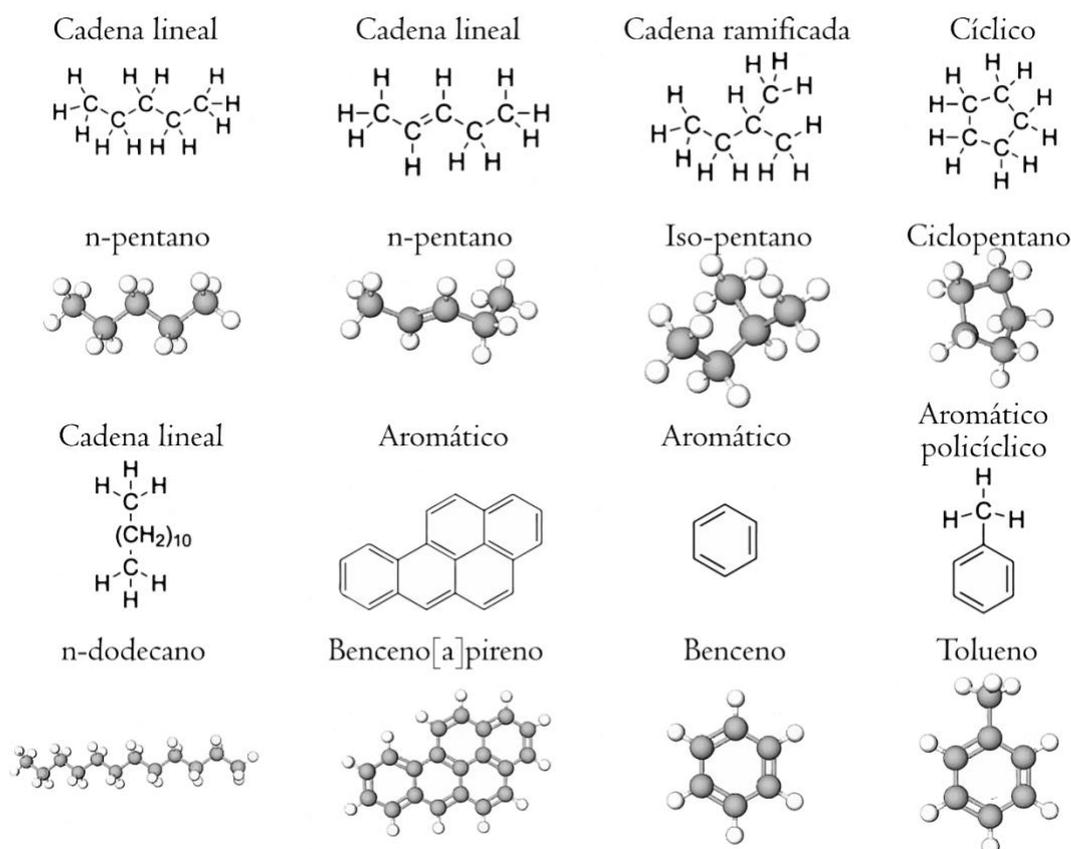


Figura 11 - Estructuras características de los hidrocarburos: cadenas lineales, cadenas ramificadas, cíclicas, aromáticas y un hidrocarburo aromático policíclico (HAP). El benzo[a]pireno es el PAH.

Aunque la diversidad estructural de los hidrocarburos es inmensa, todos ellos son hidrofóbicos. Esta hidrofobicidad se debe directamente al hecho de que no contienen sustituyentes polares, como grupos funcionales que contengan oxígeno. Los hidrocarburos relativamente pequeños son moderadamente hidrofóbicos. Por ejemplo, los valores de K_{ow} (in $L_{H_2O}/L_{Octanol}$) son de $10^{2.2}$ para el benceno, $10^{2.7}$ para el tolueno, $10^{3.3}$ para el etilbenceno, $10^{3.0}$ para el ciclopentano, y $10^{3.5}$ para el n-pentano. Sin embargo, las moléculas grandes presentan valores de K_{ow} excepcionalmente altos. Por ejemplo, los valores de K_{ow} son de

$10^{4.6}$ para el fenantreno, $10^{6.1}$ para el benzo[a]pireno y $10^{6.8}$ para el n-dodecano. La hidrofobicidad implica que las concentraciones en fase acuosa son muy bajas, lo que a menudo las hace bio-inaccesibles e incapaces de sustentar biomasa únicamente a través de su biodegradación.

La falta de grupos funcionales que contengan oxígeno también significa que las moléculas necesitan ser activadas mediante la inserción de oxígeno para iniciar la biodegradación. Si bien algunas bacterias pueden activar hidrocarburos de forma anaeróbica, el mecanismo de activación más importante es, por mucho, a través de mono- o di-oxigenación. Esto implica que debe estar presente O_2 para comenzar la biodegradación. La Figura 12 muestra algunas reacciones características de mono- y di-oxigenación para hidrocarburos contaminantes. Una vez que los hidrocarburos son activados mediante una o (usualmente) varias oxigenaciones, pueden ser oxidados por las reacciones habituales de deshidrogenación, hidroxilación, β -oxidación y ciclo del ácido cítrico, que producen NADH y ATP. Además, la activación los hace mucho menos hidrofóbicos. Por ejemplo, los valores de K_{ow} son de $10^{1.5}$ para el fenol (benceno con un $-OH$) y para 1-pentanol (n-pentano con un $-OH$) y de $10^{0.84}$ para 2-pentanona (n-pentano con un grupo cetona (CO)).

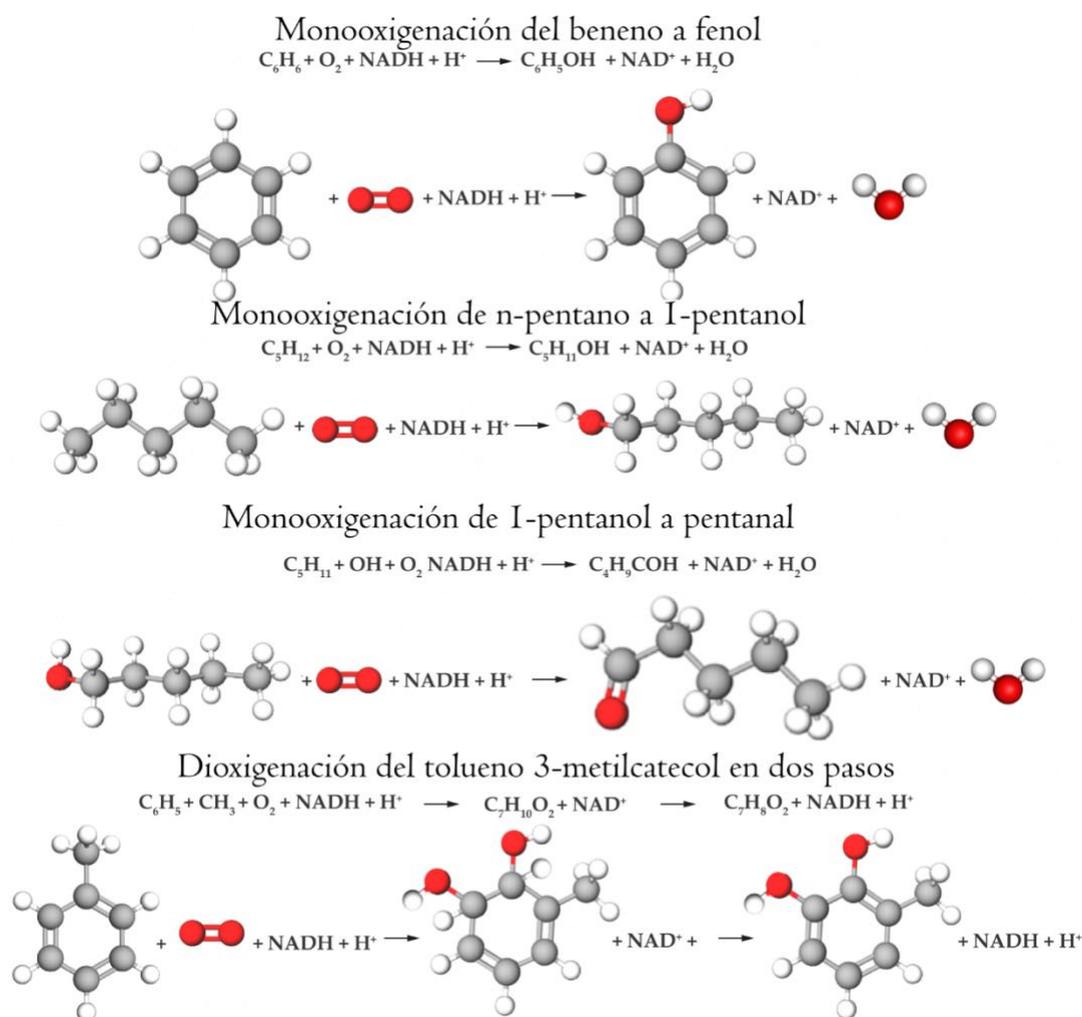


Figura 12 - Ejemplos de activación de hidrocarburos por mono- y dioxygenación. Cada $NADH + H^+$ contiene dos e^- equivalentes. Los átomos de oxígeno están en rojo.

Una última característica común de los hidrocarburos es que sus átomos de carbono están reducidos, ya que solo están unidos a otros carbonos o a átomos de hidrógeno electropositivos. Esto significa que, tras la activación, la biodegradación de los hidrocarburos produce una gran cantidad de $NADH$ y ATP por cada molécula de carbono. En comparación, la glucosa no requiere activación y su carbono libera 4 e^- equivalentes por mol de C . Después de dos pasos de activación, la liberación de electrones es de 3.7 e^- eq/mol C para el benceno, 4.8 para el n-pentano, y 4.1 para el pireno.

En resumen, los hidrocarburos son excelentes sustratos donadores de electrones si pueden ser activados mediante reacciones de mono- o di-oxigenación. La adición de grupos $-OH$ (tema de esta sección) hace que las moléculas sean más solubles en agua. Los hidrocarburos mantienen un alto contenido de electrones y energía, a pesar de que los pasos de activación oxidan parcialmente las moléculas.

5 Sustancias Orgánicas Oxigenadas de Especial Interés

Varios contaminantes orgánicos importantes ya contienen oxígeno en su molécula. Esto debería hacer que sean más susceptibles a la biodegradación, dado que puede que no sea necesario el paso de activación; además, son más solubles en agua que los hidrocarburos. Esta sección revisa varios ejemplos importantes de contaminantes oxigenados: fenol, etanol, MTBE y 1,4-dioxano.

El fenol (C_6H_5OH) es un anillo de benceno con un sustituyente $-OH$. El fenol puede generarse como producto de mono-oxigenación del benceno (como se mostró en la Figura 12), pero también se encuentra ampliamente en las aguas subterráneas debido a su uso industrial en la síntesis de plásticos, herbicidas, productos farmacéuticos y epóxidos. La biodegradación del fenol generalmente requiere uno o más pasos de oxigenación para añadir otro grupo $-OH$ y romper el anillo aromático, como se ilustra en la en la Figura 13. Una vez que el anillo se abre, la cadena de alqueno puede oxidarse a través de una serie de deshidrogenaciones e hidroxilaciones. Aunque concentraciones elevadas de fenol pueden ser inhibitorias, este compuesto es fácilmente biodegradable a concentraciones moderadas cuando hay suficiente O_2 .

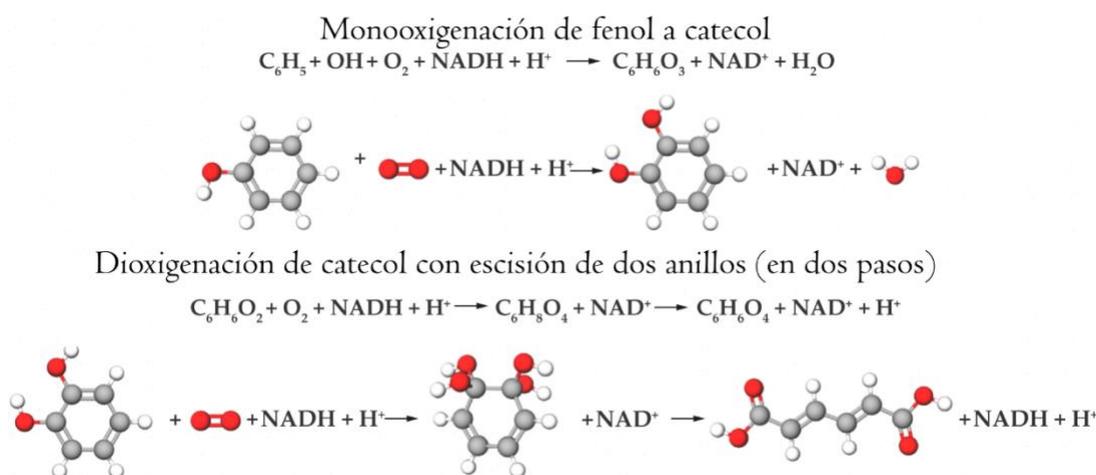


Figura 13 - Vías típicas que conducen a la escisión del anillo del fenol. Los átomos de oxígeno están en rojo.

El etanol (CH_3CH_2OH) es un contaminante importante en las aguas subterráneas, ya que se añade a la gasolina como oxigenante para reducir las emisiones de monóxido de carbono (CO) y de hidrocarburos no reaccionados. A diferencia de otros compuestos orgánicos principales de la gasolina (benceno, etilbenceno, tolueno y xileno: BTEX), el etanol no es hidrofóbico, lo que significa que se disuelve y se mueve con el agua. El etanol es fácilmente biodegradable por muchas bacterias utilizando los mecanismos descritos en la Sección 2.4.

El MTBE (éter metil terbutílico, $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$) es otro oxigenante añadido a la gasolina para reducir las emisiones. Al igual que el etanol, el MTBE es altamente soluble en agua. También le da sabor y olor al agua, y puede presentar riesgos para la salud. El MTBE es biodegradable en condiciones aeróbicas. Se necesitan dos reacciones de mono-oxigenación para activar la molécula a 1-metil-1,2-propanodiol, que puede ser oxidado mediante reacciones típicas de deshidrogenación e hidroxilación (Moyer y Kostecy, 2003; Rittmann & McCarty, 2020). Sin embargo, a diferencia del etanol, las bacterias capaces de biodegradar el MTBE no son comunes, lo que significa que no se puede asumir una atenuación natural ([Ejercicio 14](#) ↗).

El 1,4-dioxano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) está asociado con la contaminación por solventes clorados (como se discute en la Sección 6) debido a su uso como estabilizador. El 1,4-dioxano es completamente soluble en agua, lo que significa que se desplaza con las aguas subterráneas por delante de los solventes clorados, que son hidrofóbicos y, por lo tanto, su transporte se ve ralentizado. Este compuesto puede ser biodegradado por bacterias que poseen ciertas enzimas monooxigenasas, como las monooxigenasas de metano, etano, propano y butano. La Figura 14 ilustra las transformaciones llevadas a cabo por estas monooxigenasas. El producto final (un carboxilato éster triol) debería ser susceptible a reacciones regulares de deshidrogenación e hidroxilación que conducen a la generación de energía y crecimiento. Sin embargo, la biodegradación del 1,4-dioxano a través de la monooxigenación también puede ser co-metabólica, quizás porque solo ocurre la primera monooxigenación. Por lo tanto, las bacterias que biodegradan el 1,4-dioxano siempre necesitan su sustrato normal (por ejemplo, etano o propano) para inducir la expresión de las monooxigenasas, y pueden requerirlo como sustrato principal para crecer y mantener la biomasa ([Ejercicio 15](#) ↗ y [Ejercicio 16](#) ↗).

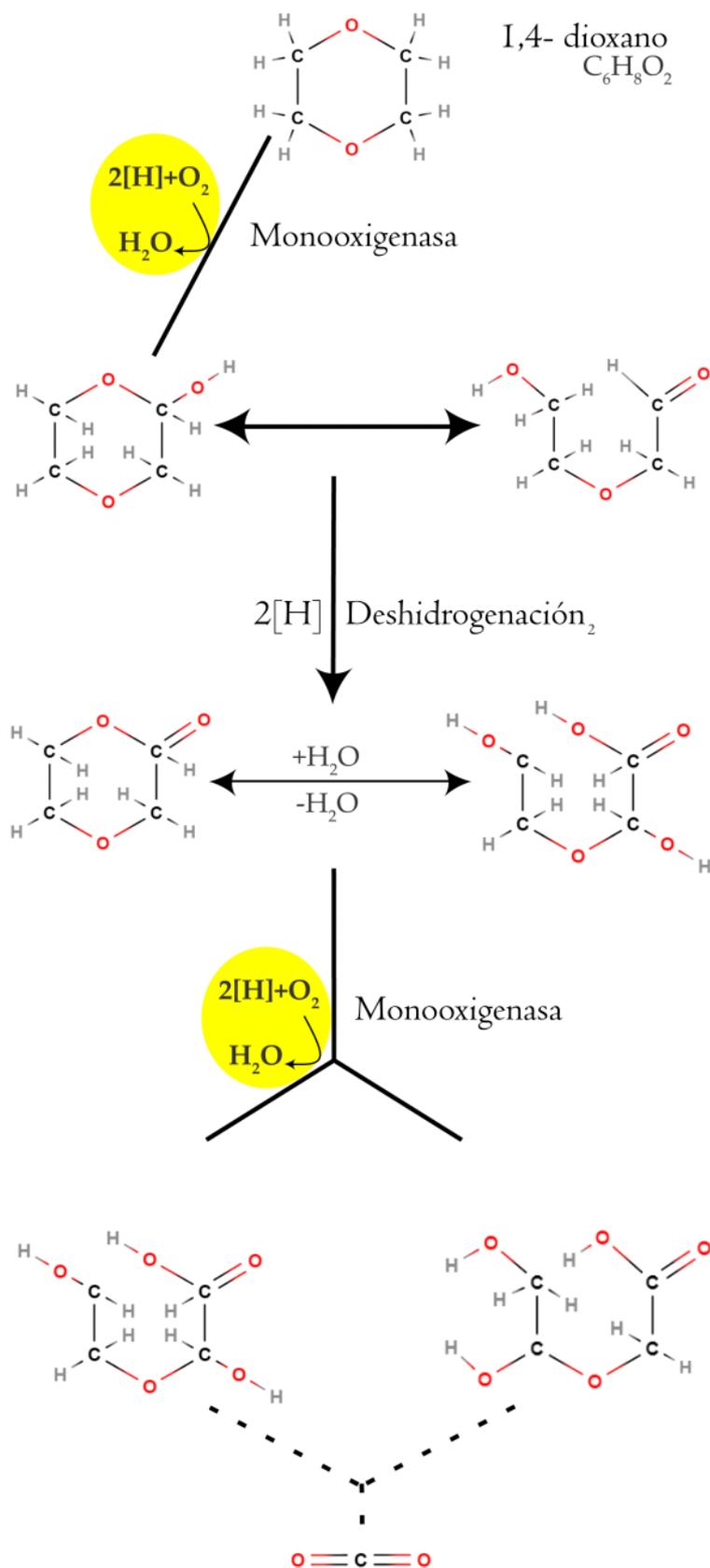


Figura 14 - Ejemplos de dos reacciones de monooxigenación (subrayadas) que inician la biodegradación del 1,4-dioxano. Los átomos de oxígeno están en rojo.

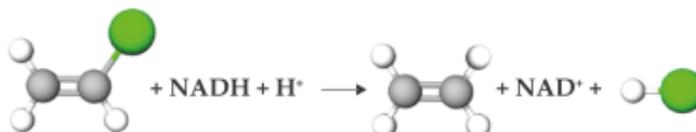
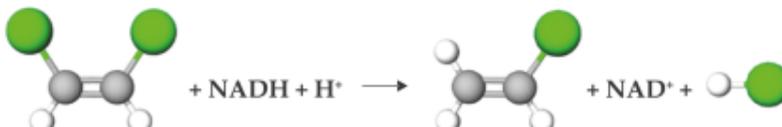
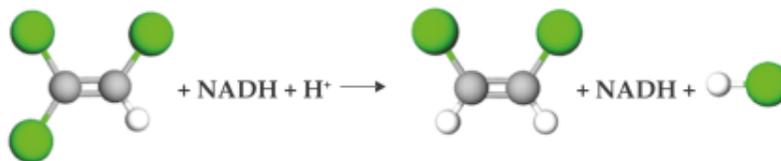
6 Alcanos y Alquenos Clorados

Entre los contaminantes más comunes y problemáticos de las aguas subterráneas se encuentran los alcanos y alquenos clorados. Los dos más importantes son el tricloroetano (TCE: C_2HCl_3 , también llamado tricloroetileno) y los tricloroetanos (TCA: $C_2H_3Cl_3$, que se utilizan ampliamente como disolventes para metales, electrónica y ropa contaminada con aceites y grasas). Otros alcanos y alquenos clorados importantes son el tetracloruro de carbono (CCl_4), el cloroformo ($CHCl_3$), el diclorometano (CH_2Cl_2 también llamado cloruro de metileno), el tetracloroetano, ($C_2H_2Cl_4$, también conocido como percloroetileno), los dicloroetenos ($C_2H_2Cl_2$), los dicloroetanos ($C_2H_4Cl_2$), el cloruro de vinilo (C_2H_3Cl), y el cloroetano (C_2H_5Cl). Todos son moderadamente hidrofóbicos, con valores de K_{ow} que varían entre $10^{0.6}$ (cloruro de vinilo) a $10^{2.6}$ (tetracloruro de carbono).

Particularmente para los contaminantes más clorados, la ruta de biodegradación importante es la *decloración reductora*, en la que los grupos Cl se eliminan de forma escalonada y se reemplazan por H. Cada paso implica una reducción de dos electrones, y el donante de electrones es típicamente el hidrógeno molecular (H_2). Como se muestra en la Figura 15 para el TCE y el cloroformo, la decloración reductora puede avanzar hasta que la molécula esté completamente reducida y declorada ([Ejercicio 17](#) ↓).

a)

Declaración reductiva en tres pasos de TCE (C_2HCl_3) a etano (C_2H_4)



b)

Declaración reductiva en tres pasos de cloroformo ($CHCl_3$) a metano (CH_4)

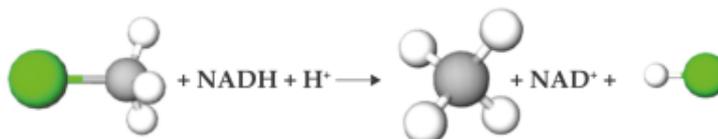
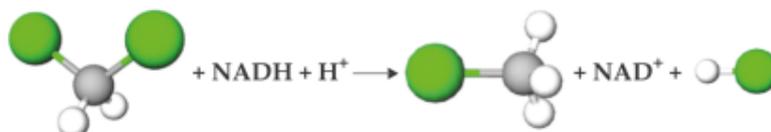
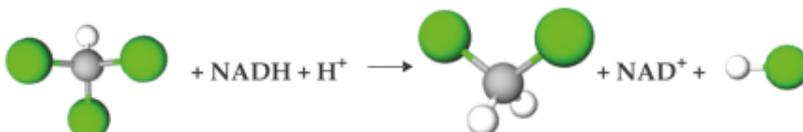
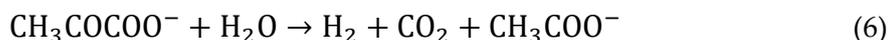
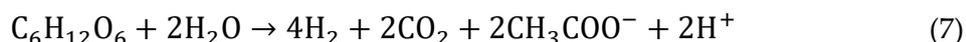


Figura 15 - Declaración reductiva paso a paso de a) TCE y b) cloroformo. Los átomos de cloro están en verde.

Aunque la dechloración reductora es un método atractivo para biodegradar los alcanos y alquenos clorados, presenta varios desafíos serios que deben ser comprendidos y superados. El primer desafío es que el agua subterránea rara vez tiene un donante de electrones que pueda impulsar la dechloración reductora. El donante de electrones requerido es el H_2 (es decir, $H_2 + NAD^+ \rightarrow NADH + H^+$) y casi siempre se suministra mediante la fermentación de un sustrato orgánico fermentable, como lactato, glucosa o melaza. Por ejemplo, la fermentación del lactato típicamente produce un mol de H_2 por mol de lactato, como se muestra en la Ecuación (6).



El lactato tiene 10 e^- equivalentes, de los cuales solo dos se transfieren a H_2 . En cambio, la glucosa es más eficiente en la transferencia de e^- equivalentes a H_2 , como se muestra en la ecuación (7).



En ambos casos, la mayoría de los electrones equivalentes se dirigen hacia el ácido acético, que no impulsa la dechloración reductora.

Las bacterias que realizan la dechloración reductora son especializadas y no siempre están presentes o son fácilmente enriquecibles. Por ejemplo, la dechloración reductora completa del TCE solo es llevada a cabo por *Dehalococcoides mccartyi*. Hoy en día, se utilizan cultivos de enriquecimiento especializados para garantizar la presencia de bacterias competentes para la dechloración.

Un problema relacionado es la dechloración reductora incompleta, que deja contaminantes clorados residuales que mantienen o incluso amplifican los riesgos para la salud del contaminante original. El ejemplo más conocido es la acumulación de cloruro de vinilo (C_2H_3Cl , un producto del segundo paso en la reducción del TCE, como se muestra en Figura 15a) derivada de una reducción incompleta del TCE o del tetrachloroetano. La dechloración reductora incompleta puede ocurrir por cinco razones:

1. suministro insuficiente de donantes de electrones para producir H_2 ,
2. consumo de H_2 por microorganismos competidores que utilizan otros aceptores de electrones,
3. falta de bacterias capaces de lograr una dechloración completa (por ejemplo, *Dehalococcoides mccartyi*),
4. un desaceleramiento general de la cinética de dechloración reductora a medida que disminuye la cantidad de sustituyentes de Cl, e
5. inhibición por alguno o todos los compuestos clorados.

A medida que las moléculas se vuelven más dechloradas, pueden ser susceptibles a transformaciones aeróbicas a través de co-metabolismo que involucran monooxigenasas para metano, etano, tolueno, fenol e incluso amonio. En presencia de O_2 y de un donante de electrones intracelular, las monooxigenasas forman un epóxido, que es inestable y se

transforma químicamente en productos biodegradables, aunque no necesariamente biodegradable por el microorganismo que tiene la monooxigenasa. Dado que la transformación es co-metabólica, las bacterias requieren otro sustrato donante ([Ejercicio 18](#) y [Ejercicio 19](#)).

7 Aromáticos Clorados

Una amplia variedad de aromáticos clorados representa amenazas ambientales en aguas subterráneas y otros entornos. La Figura 16 muestra algunos ejemplos de aromáticos clorados. Las moléculas más simples, como los bencenos clorados, fenoles y benzoatos, son más fáciles de biorremediar. Tienen una hidrofobicidad moderada a fuerte. Aquellos con más sustituyentes de Cl son más hidrofóbicos. Por ejemplo, el K_{ow} es de $10^{2.2}$ para el 2-clorofenol, pero es de $10^{5.0}$ para el pentaclorofenol. De manera similar, el K_{ow} es de $10^{3.6}$ para el diclorobenceno, pero de $10^{5.5}$ para el hexaclorobenceno.

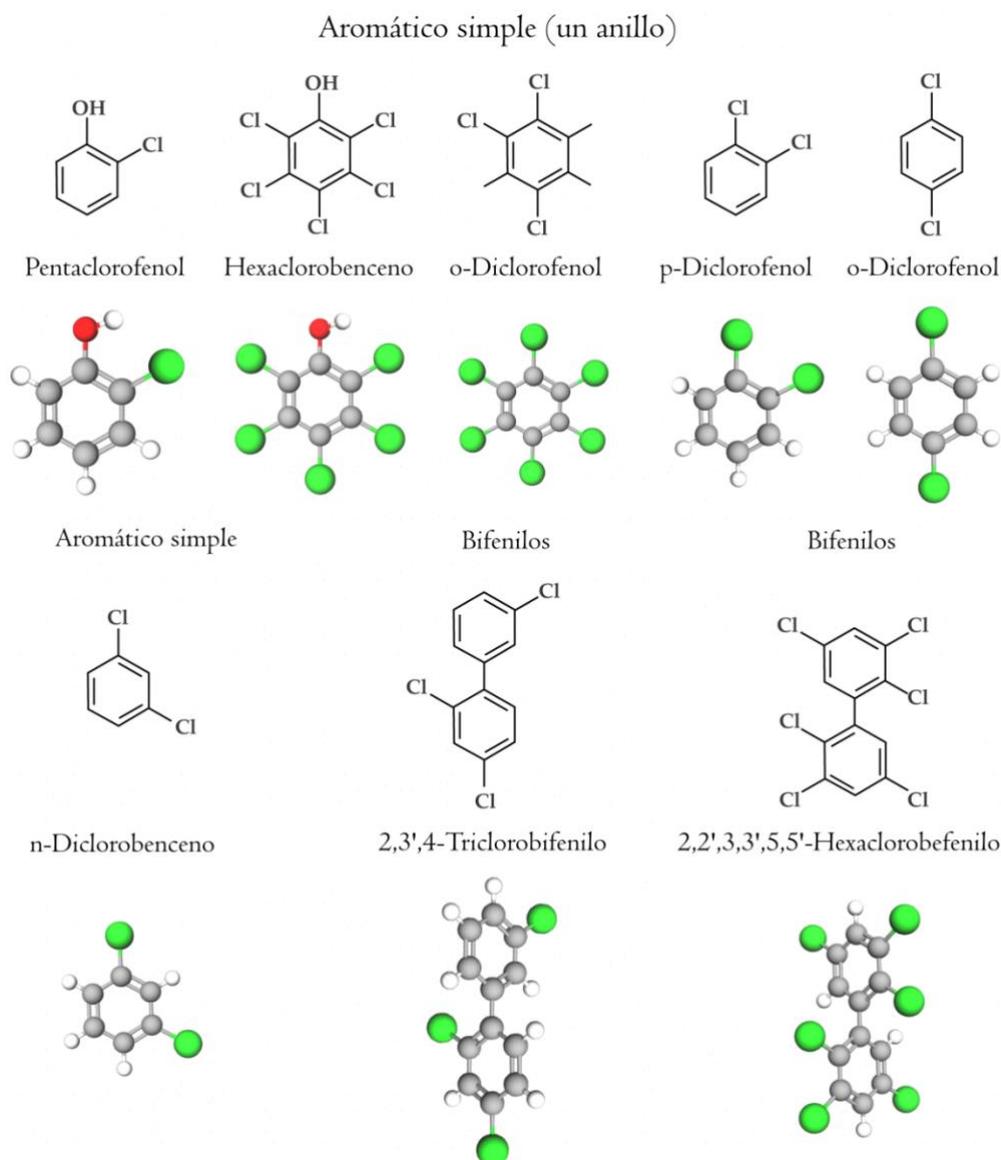


Figura 16 - Ejemplos comunes de aromáticos clorados. Los aromáticos simples (de un solo anillo) y los bifenilos, que están enlazados por un enlace C-C, pueden tener uno o varios sustituyentes de Cl en la misma estructura. Los átomos de oxígeno están en rojo y los átomos de cloro están en verde.

Los bifenilos policlorados (PCB) son aromáticos clorados altamente carcinogénicos con estructuras complejas que aportan variedad a sus procesos de biotransformación. La molécula de bifenilo consta de dos anillos de benceno interconectados, y ambos anillos pueden ser clorados en uno o hasta en diez de sus carbonos libres. Los PCBs utilizados comercialmente, denominados congéneres Aroclor, eran mezclas identificadas por un número. Este número refleja el grado de sustitución por Cl de la mezcla, siendo un número mayor indicativo de un mayor contenido de Cl. Los PCBs son fuertemente hidrofóbicos: por ejemplo, $K_{ow} = 10^{5.6}$ para el Aroclor 1254, que es uno de los congéneres de PCB más comunes. Debido a su excepcional resistencia al fuego y a sus destacadas propiedades de aislamiento, los PCBs se utilizaron durante décadas en transformadores, capacitores y fluidos hidráulicos. Sin embargo, debido a su persistencia ambiental, capacidad de bioacumulación y ecotoxicidad, los PCBs fueron prohibidos en la década de 1970. No obstante, su fuerte hidrofobicidad y resistencia a la biodegradación provocan que persistan en la actualidad. Un ejemplo notable es su presencia en los sedimentos del río Hudson en el estado de Nueva York, donde los PCBs fueron vertidos desde plantas de fabricación de capacitores desde finales de la década de 1940 hasta finales de la década de 1970.

Al igual que los alcanos y alquenos clorados, los aromáticos altamente clorados son susceptibles a la decloración reductora, mientras que los aromáticos ligeramente clorados pueden biodegradarse aeróbicamente, generalmente iniciados por una reacción de monooxigenasa. La Figura 17 proporciona ejemplos de reacciones reductoras y oxidativas secuenciales. Las reacciones reductoras requieren un sustrato donante de electrones, mientras que las reacciones aeróbicas requieren O_2 . La inhibición causada por el compuesto original o por productos parcialmente declorados puede dificultar la biodegradación completa.

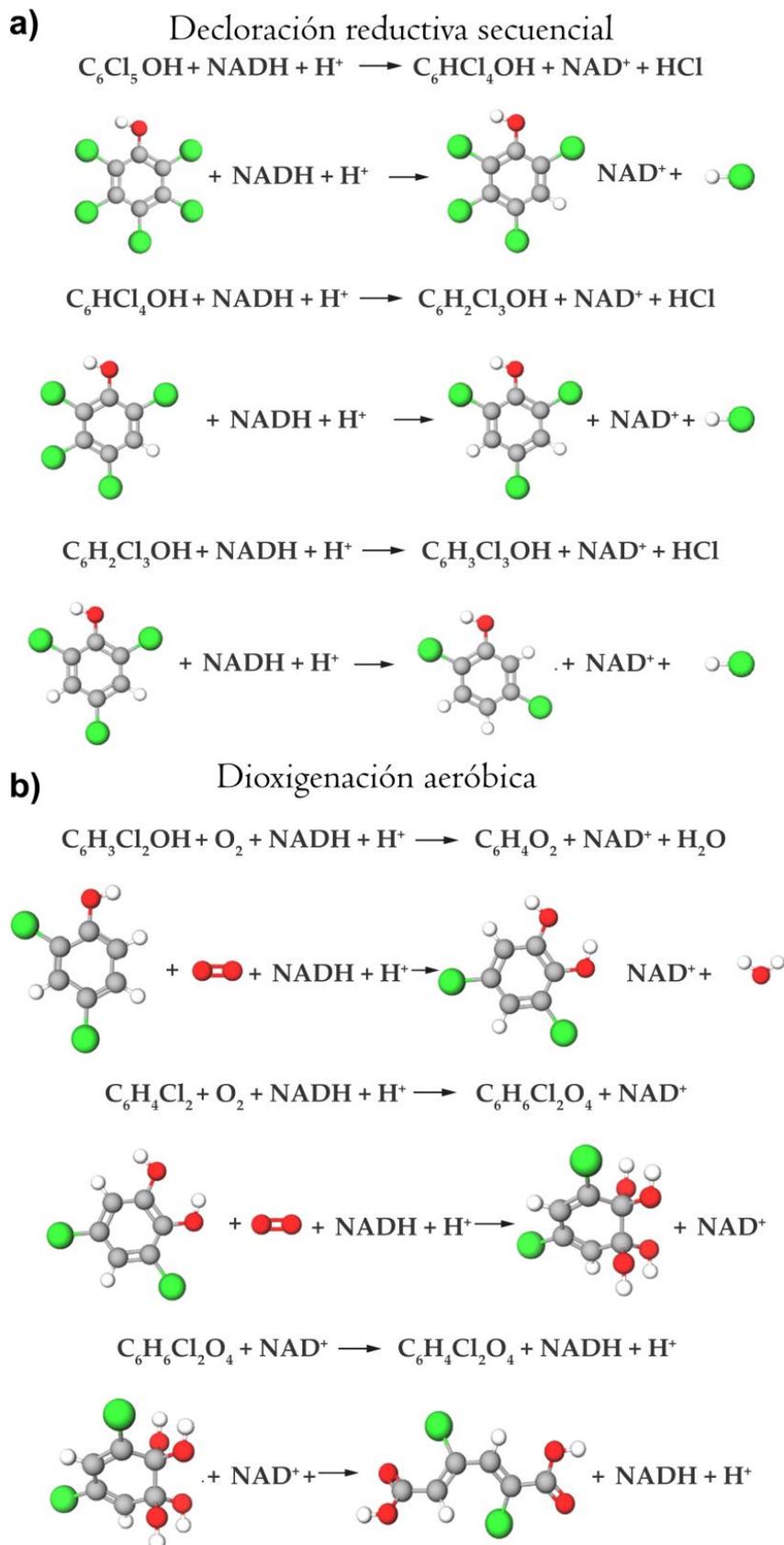


Figura 17 - Biorremediación del pentaclorofenol: a) decloración reductiva secuencial y b) dioxigenación aeróbica. Los átomos de oxígeno están en rojo y los átomos de cloro están en verde.

Un caso especial de los aromáticos clorados es el 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD), comúnmente conocida como dioxina. A veces se la considera la sustancia más tóxica del planeta, y se formó incidentalmente durante la fabricación de pesticidas. Debido a la presencia de dioxina en pesticidas, aguas residuales de la industria de pesticidas y aceites para supresión de polvo, los seres humanos han estado expuestos a dioxina, con graves efectos para la salud. TCDD es excepcionalmente hidrofóbica ($K_{ow} = 10^{6.6}$), lo que la convierte en un potente bioacumulador pero poco biodisponible para la biodegradación.

El TCDD puede ser biodegradado anaeróbicamente o aeróbicamente. La biodegradación anaeróbica ocurre a través de la decloración reductora, que requiere un donante de electrones. La biodegradación aeróbica comienza con mono- o di-oxigenación, pero esto a menudo conduce a análogos que contienen $-OH$ que ya no se degradan ([Ejercicio 20](#) y [Ejercicio 21](#)).

8 Energéticos

Los energéticos se refieren a compuestos orgánicos que contienen nitrógeno y que se utilizan en explosivos, especialmente con fines militares. Las aguas residuales de las instalaciones de fabricación, así como los artefactos explosivos detonados o no detonados, son fuentes de contaminación por energéticos en las aguas subterráneas. La Figura 18 muestra las estructuras de algunos energéticos importantes. Todos ellos tienen el grupo nitró ($-\text{NO}_2$), que actúa como un potente oxidante para el reductante basado en carbono. De este modo, los energéticos poseen componentes autocontenidos que permiten reacciones rápidas y de alta liberación de energía.

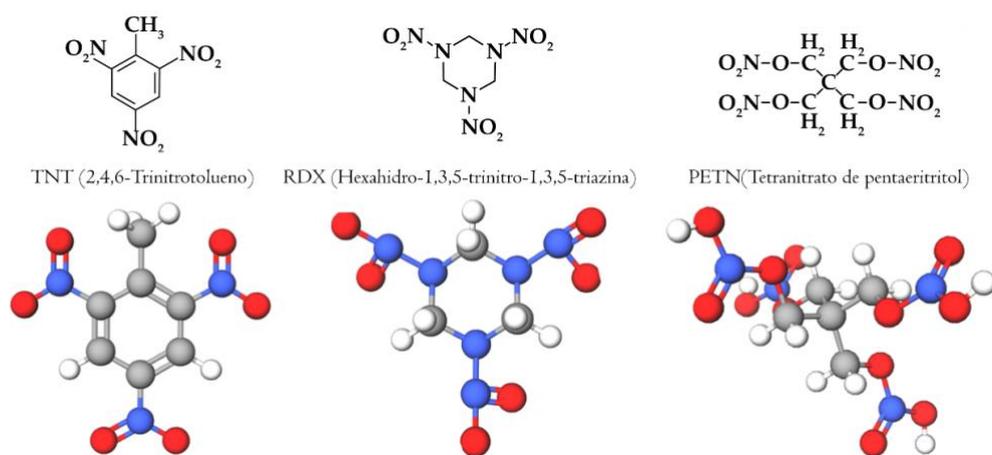


Figura 18 - Estructuras de energéticos importantes. Un energético tiene el reductor y el oxidante en la misma molécula; por lo tanto, es muy eficiente para una combustión/explosión rápida. Todos estos ejemplos tienen $-\text{NO}_2$ en la estructura, que es la parte oxidante de la molécula. El carbono en la estructura es la parte reductora de la molécula. Los átomos de oxígeno están en rojo, los átomos de nitrógeno están en azul y los átomos de carbono están en gris.

Los energéticos pueden ser transformados biológicamente. Los pasos iniciales suelen ser reducciones de los grupos $-\text{NO}_2$ a grupos aminorio ($-\text{NH}_2$), aunque también son posibles mono y di-oxigenaciones (Singh et al., 2015). La Figura 19 proporciona un ejemplo de reducciones para el trinitrotolueno (TNT) paso a paso. En la mayoría de los casos, estos productos de reducción que contienen amino no se biodegradan más; aunque pueden polimerizarse o mezclarse con materia orgánica del suelo para formar un complejo. Si el TNT pierde uno o dos grupos nitró, los toluenos mononitró y dinitro son susceptibles a reacciones de oxigenación que reemplazan el $-\text{NO}_2$ por $-\text{OH}$. Esto puede llevar a la ruptura del anillo y mineralización, similar a lo que ocurre con los aromáticos oxigenados.

Los energéticos heterocíclicos (por ejemplo, RDX y HMX, comúnmente utilizados en propelentes sólidos y explosivos químicos para fines militares y comerciales) también pueden ser biodegradados. Los grupos nitró pueden ser reducidos a grupos amino, pero la información sobre lo que ocurre más allá de eso es escasa ([Ejercicio 22](#) ↓ y [Ejercicio 23](#) ↓).

Reducciones paso a paso de un grupo nitro en TNT

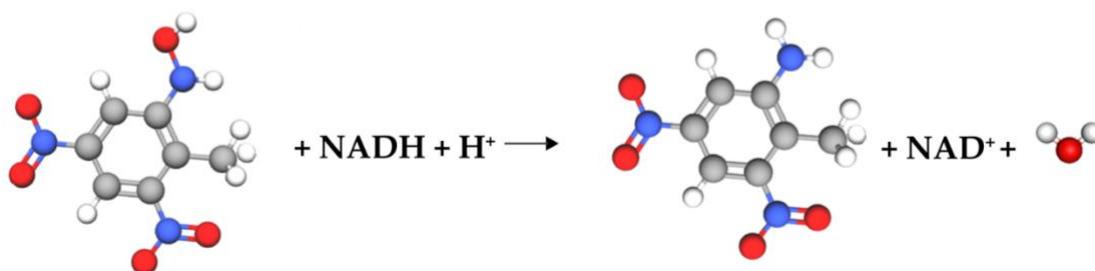
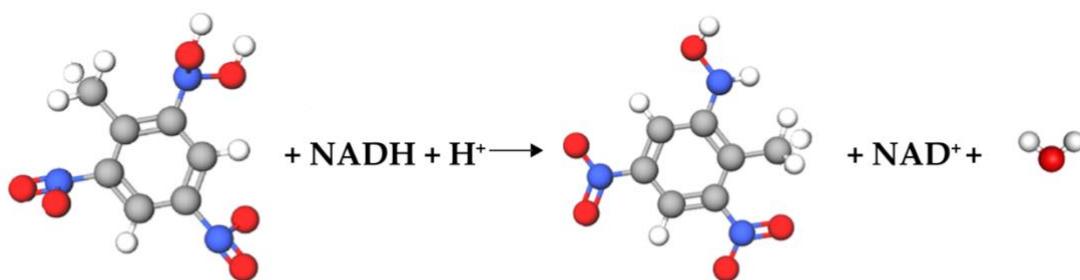
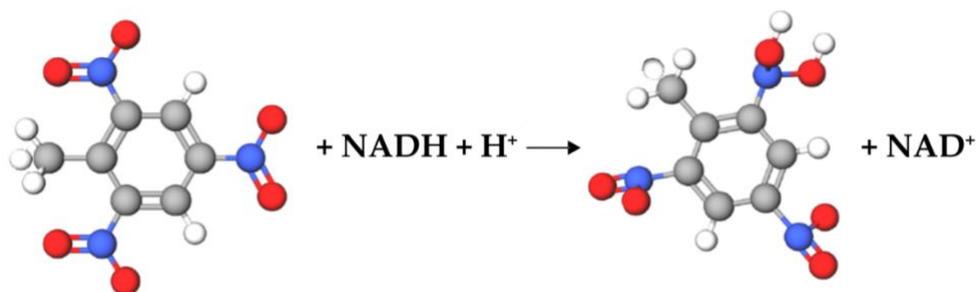
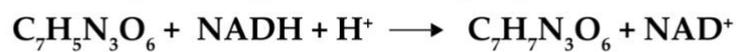


Figura 19 - Ejemplos de reducciones paso a paso de un grupo nitro en TNT. NADH + H⁺ añade dos e⁻ equivalentes. Los átomos de oxígeno están en rojo y los átomos de nitrógeno están en azul.

9 Sustancias Fluoroalquiladas

Entre los compuestos orgánicos más problemáticos en la actualidad se encuentran las sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas (PFAS). Su uso más extenso y riesgoso es en espumas para la extinción de incendios, especialmente en aeropuertos e instalaciones militares, ya que se dispersan inevitablemente en el medio ambiente. Otras fuentes significativas de PFAS incluyen las emisiones de agua y aire de las instalaciones de fabricación. Se han utilizado cientos de PFAS, cuya estructura, pesos moleculares y grados de fluoración varían ampliamente.

La Figura 20 presenta algunos PFAS característicos. La mayoría de estos compuestos son altamente hidrófobos. Por ejemplo, uno de los PFAS más comunes, el ácido perfluorooctanoico (PFOA), tiene un K_{ow} de $10^{4.8}$.

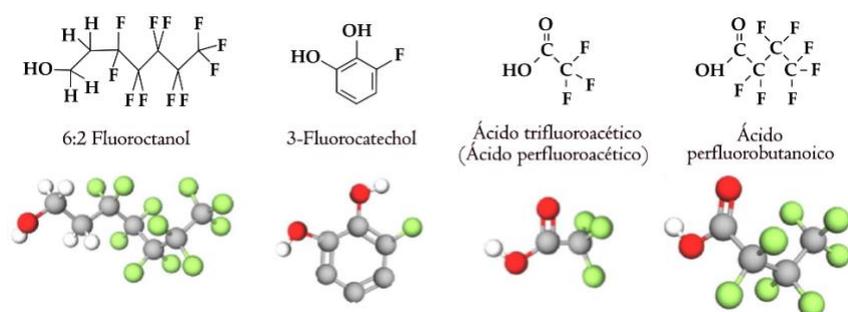


Figura 20 - Estructuras de moléculas características de PFAS. Los átomos de oxígeno están en rojo y los átomos de flúor en verde.

Los PFAS se conocen a menudo como 'compuestos eternos' debido a su resistencia a la degradación por medios biológicos, químicos o fotoquímicos. Esta resistencia proviene de la excepcional fortaleza del enlace C – F. Por ejemplo, la energía del enlace C – F es de 536 kJ/mol, en comparación con los 397 kJ/mol del enlace C – Cl. Por lo tanto, la desfluoración es considerablemente más difícil que la dechloración.

El sustituyente fluoruro es altamente electronegativo, lo que sugiere que los PFAS podrían ser susceptibles a la desfluoración reductiva, similar a la dechloración reductiva. Sin embargo, no hay evidencia clara de desfluoración reductiva catalizada microbianamente, al menos para los compuestos totalmente fluorados. Los PFAS parcialmente fluorados pueden biodegradarse; el mecanismo parece ser una forma de β -oxidación, que también conduce a la liberación de F^- .

La Figura 21 muestra una ruta hipotética para la desfluoración del ácido perfluorobutanoico (utilizado en productos de consumo antiadherentes y resistentes a manchas, envases de alimentos, espumas para combatir incendios y procesos industriales). La desfluoración implica pasos iniciales de reducción, seguidos de β -oxidación acoplada con la desfluoración. ([Ejercicio 24](#) )

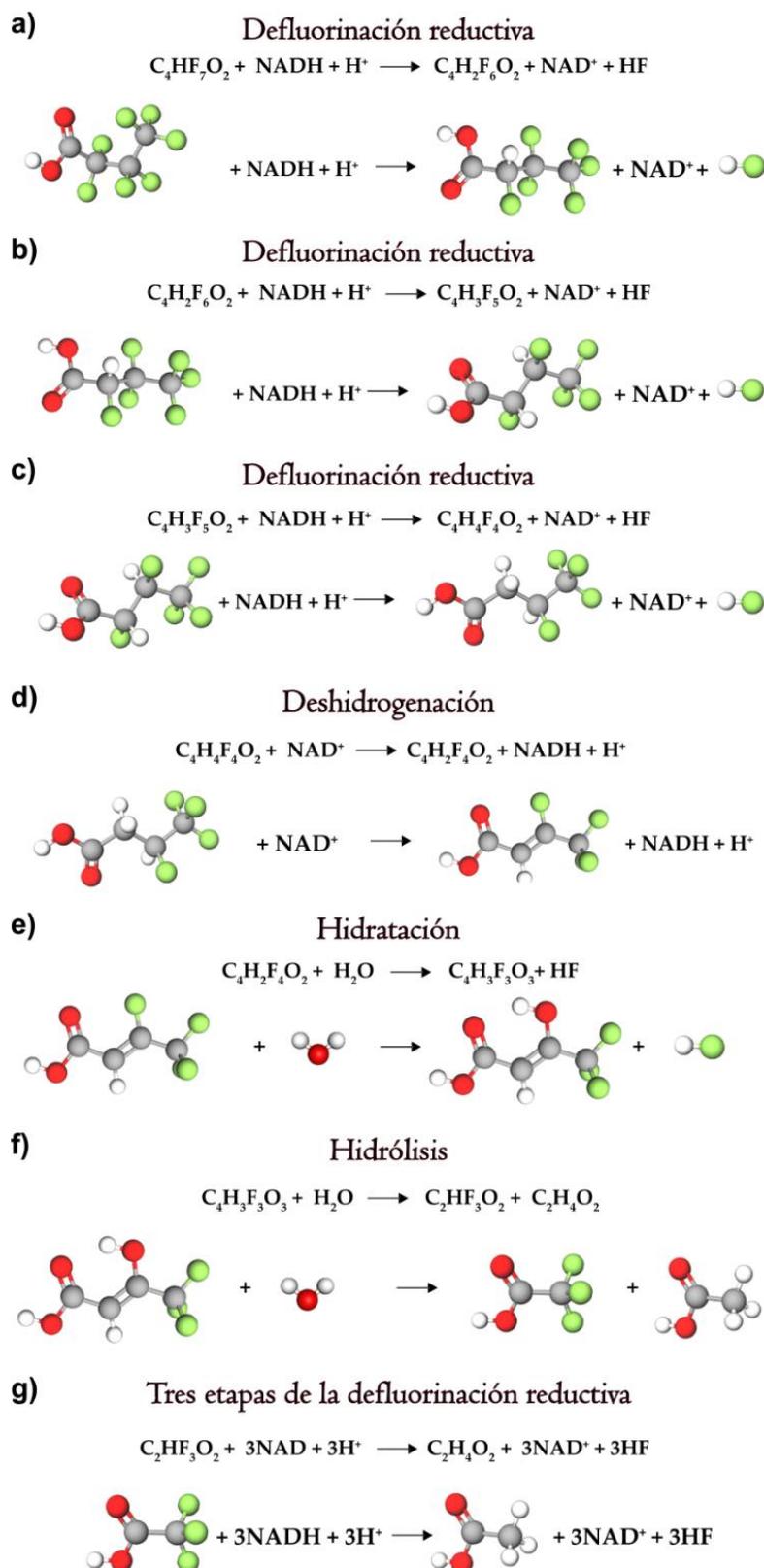


Figura 21 - Vías hipotéticas para la defluorinación del ácido perfluorobutanoico para formar dos ácidos acéticos ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$): a), b) y c) tres defluorinaciones reductivas, d) una deshidrogenación, e) una hidratación, f) una hidrólisis y g) tres pasos de defluorinación reductiva que finalmente producen ácido acético. Los átomos de oxígeno están en rojo y los átomos de flúor están en verde.

10 Conclusiones

La capacidad metabólica prácticamente infinita de los microorganismos brinda la oportunidad de desintoxicar una amplia variedad de contaminantes orgánicos presentes en las aguas subterráneas, siempre que se establezcan las condiciones adecuadas para seleccionar y mantener a los microorganismos competentes. Este libro describe las condiciones necesarias para una variedad de microorganismos útiles.

Todos los microorganismos necesitan sustratos donadores y aceptores de electrones, y los contaminantes orgánicos normalmente pueden funcionar como donadores o aceptores. El entorno de biodegradación, ya sea natural o diseñado, debe proporcionar el otro sustrato junto con un pH adecuado y otros nutrientes. Las oxidaciones de un donador mediante reacciones de hidroxilación y deshidrogenación generan un flujo de electrones que se dirige hacia la reducción del aceptor en la respiración generadora de energía, lo que apoya el crecimiento y mantenimiento de la biomasa.

A menudo, un contaminante orgánico que puede actuar como donador de electrones debe someterse a una reacción de activación inicial antes de poder participar en las reacciones catabólicas normales que generan flujo de electrones y ganancia de energía. Ejemplos claros son las reacciones de mono y di-oxigenación, que consumen electrones y energía, pero producen intermedios que pueden ser oxidados mediante hidroxilaciones y deshidrogenaciones normales. Una vez completadas las reacciones de activación, los intermedios generan flujo de electrones y energía para los microorganismos.

Los contaminantes orgánicos que pueden actuar como aceptores de electrones suelen contener sustituyentes de cloro, flúor o nitro. Su biodegradación requiere un sustrato donador de electrones biodisponible, como H_2 o ácido acético, que puede suministrarse directamente o a través de la fermentación de compuestos orgánicos complejos, como los carbohidratos.

La biotransformación seguirá siendo un pilar esencial en la remediación de aguas subterráneas. Si bien ya conocemos la vasta diversidad metabólica de los microorganismos para biodegradar compuestos orgánicos e inorgánicos, las herramientas avanzadas de biología molecular y química (como las diversas "ómicas"¹) están desvelando cada vez más sobre las capacidades metabólicas de estos organismos y los mecanismos que emplean. Este nuevo conocimiento permitirá a los biotecnólogos ambientales desarrollar e implementar estrategias de biotransformación más efectivas. La creciente capacidad para aprovechar el poder metabólico de los microorganismos se presenta como una solución clave para

¹ Las "ómicas" son disciplinas de la biología con nombres terminados en "-ómica" y que, en conjunto, caracterizan y cuantifican grupos de moléculas biológicas que describen la estructura, función y dinámica de un microorganismo o una comunidad de ellos. Por ejemplo, la genómica describe la estructura de la comunidad, mientras que la transcriptómica, la proteómica y la metabolómica describen diferentes aspectos de la función de la comunidad.

enfrentar el aumento constante de contaminantes en el agua, que representan riesgos tanto para la salud humana como para los ecosistemas.

11 Ejercicios

Ejercicio 1

La energía libre estándar a $\text{pH} = 7$ para la oxidación de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) con la reducción de O_2 es $\Delta G^{0'} = 119.70 \text{ kJ/e}^- \text{ eq}$ como se muestra en la Ecuación (1). La oxidación del acetato ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) utilizando O_2 es $\Delta G^{0'} = -106.16 \text{ kJ/e}^- \text{ eq}$.

Basado en esta diferencia, ¿cuáles son los valores de $\Delta G^{0'}$ cuando el acetato se oxida utilizando los aceptores listados en la Tabla 1: Fe^{3+} , NO_3^- , SeO_4^{2-} , SO_4^{2-} , and CO_2 ?

[Solución del Ejercicio 1](#) ↴

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 1](#) ↲

Ejercicio 2

- a) La energía libre estándar a $\text{pH} = 7$ para la oxidación de la glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) con la reducción de O_2 es $\Delta G^{0'} = 119.70 \text{ kJ/e}^- \text{ eq}$ como se muestra en la Ecuación (1). La oxidación del tolueno (C_7H_8) utilizando O_2 es $\Delta G^{0'} = -106.60 \text{ kJ/e}^- \text{ eq}$. Basado en esta diferencia, ¿cuáles son los valores de $\Delta G^{0'}$ cuando el acetato se oxida utilizando los aceptores listados en la Tabla 1: Fe^{3+} , NO_3^- , SeO_4^{2-} , SO_4^{2-} , and CO_2 ?
- b) Explica por qué la respiración utilizando O_2 o NO_3^- apoya a microorganismos que tienen rendimientos muchos más altos y tasas de crecimiento específico más rápidas que la respiración utilizando SO_4^{2-} .

[Solución del Ejercicio 2](#) ↴

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 2](#) ↲

Ejercicio 3

La fórmula "normal" para la biomasa, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, tiene una masa molecular de 113 g/mol. El contenido de P puede añadirse para formar $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{NP}_x$. Determine la masa molecular de $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{NP}_x$ y el valor de x si el P incrementa la masa en un dos por ciento.

[Solución del Ejercicio 3](#) ↴

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 3](#) ↲

Ejercicio 4

¿Qué es el PMF (siglas en inglés)? ¿Cómo se crea? ¿Cómo lo utilizan las células?

[Solución del Ejercicio 4](#) ↴

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 4](#) ↲

Ejercicio 5

Escribe la reacción balanceada para la hidroxilación del butanal (un aldehído de 4 C). Puede ser útil revisar las reacciones mostradas en la Figura 4.

[Solución del Ejercicio 5](#) ↴

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 5](#) ↲

Ejercicio 6

Escribe la reacción balanceada para la deshidrogenación el 1-butanol (un alcohol de 4 C). Puede ser útil revisar las reacciones mostradas en la Figura 4.

[Solución del Ejercicio 6](#) ↴

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 6](#) ↲

Ejercicio 7

Escribe los cuatro pasos para la β -oxidación del ácido butírico (ácido butanoico) a dos ácidos acéticos. Puede ser útil revisar las reacciones mostradas en la Figura 6.

[Solución del Ejercicio 7](#) ↴

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 7](#) ↲

Ejercicio 8

En el ciclo del ácido cítrico, ¿cuáles son los nombres y las fórmulas de los intermediarios de 5C y 6C?

[Solución del Ejercicio 8](#) ↴

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 8](#) ↲

Ejercicio 9

Escribe la reacción balanceada para la monooxigenación del fenol (C_6H_5OH). Puede ser útil revisar las reacciones

[Solución del Ejercicio 9](#) ↴

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 9](#) ↲

Ejercicio 10

- Escribe la reacción balanceada de la dioxigenación en dos pasos del tolueno ($C_6H_5CH_3$). Puede ser útil revisar las reacciones mostradas en la Figura 7.
- Describe por qué las reacciones de mono y dioxigenación son tan efectivas como pasos iniciales de activación para una amplia gama de moléculas orgánicas.

[Solución del Ejercicio 10](#) ↓

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 10](#) ↑

Ejercicio 11

Calcula S_{min} para cuatro bacterias que tienen los siguientes parámetros cinéticos y estequiométricos, utilizando la ecuación (5).

Parámetros cinéticos y estequiométricos para las cuatro bacterias				
Parámetro	A	B	C	D
K_s , mg de contaminante por litro	10	1	1	10
q_{max} , mg de contaminante por mg de biomasa por día	12	6	1	6
Y , mg de biomasa generada por mg de contaminante utilizado	0.6	0.5	0.6	0.1
b , degradación de biomasa, 1 por día	0.2	0.03	0.03	0.1

[Solución del Ejercicio 11](#) ↓

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 11](#) ↑

Ejercicio 12

Estima el cambio en la concentración de equilibrio (en mM y g/L) cuando el benceno ($K_{ow} = 10^{2.2} L_{H_2O}/L_{oct}$) se oxida a fenol ($K_{ow} = 10^{1.5} L_{H_2O}/L_{oct}$) si la concentración de equilibrio del benceno es de 23 mM (1.8 g/L) a $T = 20^\circ C$.

[Solución del Ejercicio 12](#) ↓

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 12](#) ↑

Ejercicio 13

Escribe los tres pasos necesarios para oxidar completamente el etanol (CH_3CH_2OH) a dos CO_2 . Puede ser útil revisar las discusiones sobre deshidrogenación e hidroxilación.

[Solución del Ejercicio 13](#) ↓

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 13](#) ↑

Ejercicio 14

El MTBE ((CH₃)₃COCH₃) sufre dos reacciones de monooxigenación para formar 1-metil-1,2-propano-diol ((CH₃)₂CH₂OH) y formaldehído (H₂CO). Escribe las reacciones balanceadas para cada paso. El formaldehído se libera en el primer paso. Puede ser útil revisar las reacciones mostradas en la Figura 7.

[Solución del Ejercicio 14](#) ↓

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 14](#) ↑

Ejercicio 15

Escribe el conjunto de reacciones secuenciales de deshidrogenación, hidroxilación e hidrólisis que convierten 1-metil-1,2-propano diol ((CH₃)₂CH₂OH) a 2,2-propano diol ((CH₃)C(OH)₂) y formaldehído (H₂CO). El formaldehído se libera en el tercer paso.

[Solución del Ejercicio 15](#) ↓

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 15](#) ↑

Ejercicio 16

- a) Como se muestra en la Figura 9, la biodegradación de 1,4-dioxano ($C_4H_8O_2$) comienza con dos reacciones de monooxigenación, deshidrogenación e hidrólisis. La reacción global para esto es $C_4H_8O_2 + 2O_2 + 2NADH + 2H^+ \rightarrow C_4H_8O_5 + H_2O$.
- Escribe la reacción global para la mineralización completa de $C_4H_8O_5$ a $4 CO_2$.
 - Luego, calcula la fracción de electrones equivalentes presentes en 1,4-dioxano que se recuperan en $NADH + H^+$ cuando la reacción comienza con 1,4-dioxano y termina con CO_2 .
- b) La mineralización del fenol (C_6H_5OH) comienza con dos reacciones de monooxigenación que cortan el fenol. El producto de la monooxigenación luego se oxida mediante reacciones normales de deshidrogenación e hidroxilación. Escribe las dos reacciones de monooxigenación y luego la suma de todas las reacciones posteriores, asumiendo que O_2 es el aceptor final de electrones para la respiración.
- Si se mineraliza 1 mol de fenol con este esquema ¿cuánto O_2 se consume en total?
 - ¿Cuánto de ese O_2 se usa para la respiración frente a la monooxigenación?
- c) Usando el mismo esquema que en b), considera que la reducción de NO_3^- a N_2 se utiliza para la respiración en lugar de la reducción de O_2 a H_2O . Las monooxigenaciones iniciales utilizan O_2 .
- Si 1 mol de fenol se mineraliza con este esquema, ¿cuánto NO_3^- se consume en total?
 - ¿Cuánto de los electrones equivalentes contenidos en el fenol se usan para la respiración con NO_3^- frente a la monooxigenación?

[Solución del Ejercicio 16](#) ↴

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 16](#) ↴

Ejercicio 17

Escribe la serie de reacciones de dechloración reductora para convertir 1,1,1-tricloroetano (TCA) a etano. Puede ser útil revisar las reacciones mostradas en la Figura 15.

[Solución del Ejercicio 17](#) ↴

[Ejercicio 17](#) ↴

Ejercicio 18

- a) El tricloroetileno (TCE) se va a dechlorar reductivamente hasta eteno. El donador de electrones provendrá de la fermentación de lactato a H_2 y CH_3COOH . Si se va a reducir completamente 1 mol de TCE, ¿cuántos moles de lactato se necesitan si no hay reacciones competidoras que consuman lactato o sus productos de fermentación? Es útil recordar que solo el H_2 puede ser utilizado para impulsar la dechloración reductiva del TCE.
- b) La dechloración reductiva del TCE será impulsada por la fermentación del lactato (CH_3COCO_2H) a H_2 + acetato. El agua contiene 0.1 mol TCE y 10 mol SO_4^{2-} como aceptores de electrones.
- ¿Cuántos moles de lactato se necesitan para reducir el TCE a eteno?
 - ¿Cuántos moles adicionales de lactato se necesitan para reducir el SO_4^{2-} a H_2S ?
- Es útil recordar que solo el H_2 puede ser utilizado para la reducción de TCE, pero tanto el H_2 como el acetato pueden ser utilizados para reducir el SO_4^{2-} .
- c) La dechloración reductiva del TCE será impulsada por la fermentación de lactato (CH_3COCO_2H) a H_2 + acetato. El agua contiene 0.2 mol de TCE y 5 mol de CO_2 como aceptores de electrones.
- ¿Cuántos moles de lactato se necesitan para reducir el TCE a eteno?
 - ¿Cuántos moles adicionales de lactato se necesitan para generar CH_4 a partir de la reducción de todo el CO_2 ?
 - ¿Cuántos moles de CH_4 se producen mediante la reducción de CO_2 por H_2 más una escisión de acetato?

Es útil recordar que solo el H_2 puede ser utilizado para la reducción del TCE, pero tanto H_2 como el acetato pueden ser utilizados para generar CH_4 .

[Solución del Ejercicio 18](#) ↴

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 18](#) ↴

Ejercicio 19

Si se añaden 2 moles de lactato por cada 1 mol de TCE para suministrar un donador de electrones mediante fermentación con el objetivo de lograr la dechloración reductiva del TCE, ¿cuál es el producto más probable de la reducción del TCE? Puede ser útil revisar las reacciones mostradas en la Figura 15.

[Solución del Ejercicio 19](#) ↴

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 19](#) ↴

Ejercicio 20

El hexaclorobenceno (C_6Cl_6) puede ser declorado reductivamente a *o*-diclorobenceno. Escribe la secuencia de cuatro reacciones de decloración reductiva. Puede ser útil revisar las reacciones mostradas en la Figura 17.

[Solución del Ejercicio 20](#) ↓

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 20](#) ↑

Ejercicio 21

El *o*-diclorobenceno ($C_6H_4Cl_2$) puede ser degradado aeróbicamente a través de reacciones de monooxigenación. Escribe dos monooxigenaciones secuenciales que conduzcan a un diol diclorobenceno. Puede ser útil revisar las reacciones mostradas en la Figura 13.

[Solución del Ejercicio 21](#) ↓

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia el Ejercicio 21](#) ↑

Ejercicio 22

Escribe el conjunto de reacciones que reduce completamente un grupo nitro en el RDX: $C_3N_3(NO_2)_3$. Puede ser útil revisar las reacciones mostradas en la Figura 19.

[Solución del Ejercicio 22](#) ↓

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 22](#) ↑

Ejercicio 23

El nitrotolueno ($C_6H_4CH_3NO_2$) puede ser monooxigenado a metilbencenol ($C_6H_4CH_2OH$). Escribe la reacción. Puede ser útil revisar las reacciones mostradas en la Figura 7.

[Solución del Ejercicio 23](#) ↓

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 23](#) ↑

Ejercicio 24

El 3-fluorocatecol ($C_6H_3(OH)_2F$) puede descomponerse en un proceso de tres pasos que incluye defluoración hidrolítica y una dioxigenación en dos pasos con ruptura del anillo. Escribe estas reacciones. Puede ser útil revisar las reacciones mostradas en la Figura 21.

[Solución del Ejercicio 24](#) ↓

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 24](#) ↑

12 Referencias

- Ferris, F. G., Szponar, N., & Edwards, B. A. (2021). *Groundwater microbiology*. The Groundwater Project. <https://gw-project.org/books/groundwater-microbiology/>.
- Madigan, M. T., Bender, K. S., Buckley, D. H., Sattley, W. M., & Stahl, D. A. (2019). *Brock biology of microorganisms* (15th ed.). Pearson.
- Moyer, E. E., & KostECKI, P. T. (2003). *Handbook for managing releases of gasoline containing MTBE*. Association for Environmental Health and Sciences.
- National Research Council (NRC). (1993). *In situ bioremediation: When does it work?* The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/2131>.
- National Research Council (NRC). (2000). *Natural attenuation for groundwater remediation*. The National Academy Press. <https://doi.org/10.17226/9792>.
- Rittmann, B. E., & McCarty, P. L. (2020). *Environmental biotechnology: Principles and applications* (2nd ed.). McGraw-Hill. <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9781260441604>.
- Rittmann, B. E., Seagren, E., Wrenn, B. A., Valocchi, A. J., Ray, C., & Raskin, L. (1994). *In situ bioremediation* (2nd ed.). Noyes Publishers.
- Singh, D., Mishra, D., & Ramanathan, G. (2015). Bioremediation of nitroaromatic compounds. In M. Samer (Ed.), *Wastewater treatment engineering* (pp. 51–83). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/59384>.
- Wackett, L. P., & Robinson, S. L. (2020). The ever-expanding limits of enzyme catalysis and biodegradation: Polyaromatic, polychlorinated, polyfluorinated, and polymeric compounds. *Biochemical Journal*, 477(15), 2875–2891. <https://doi.org/10.1042/BCJ20190720>.

13 Soluciones

Solución Ejercicio 1

La diferencia entre los valores de $\Delta G^{0'}$ para la oxidación de la glucosa y la oxidación del acetato es de $119.70 - 106.15 = 13.55 \text{ kJ/e}^- \text{ eq}$. Esto significa que, para la oxidación del acetato, todos los valores de $\Delta G^{0'}$ en la Tabla 1 **Error! Reference source not found.** de la sección 2.1 deben ajustarse haciéndolos más positivos en $13.55 \text{ kJ/e}^- \text{ eq}$.

Valores de $\Delta G^{0'}$ cuando el acetato es donador de electrones

Aceptor	$\Delta G^{0'}, \text{kJ/e}^- \text{ eq}$
O_2 a H_2O	-106.15
Fe^{3+} a Fe^{2+}	-101.65
NO_3^- a N_2	-99.65
Se_4^{2-} a Se_0	-59.05
SO_4^{2-} a H_2S	-6.55
CO_2 a CH_4	-3.85

Esto ilustra la ventaja termodinámica de la glucosa sobre el acetato como donador de electrones.

[Regresar al Ejercicio 1](#) ↑

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 1](#) ↑

Solución Ejercicio 2

- a) La diferencia en los valores de $\Delta G^{0'}$ para la oxidación de la glucosa y la oxidación del tolueno es de $119.70 - 106.60 = 13.10 \text{ kJ/e}^- \text{ eq}$. Esto significa que todos los valores de $\Delta G^{0'}$ en la Tabla 1 de la sección 2.1 deben ajustarse haciéndolos más positivos en $13.10 \text{ kJ/e}^- \text{ eq}$.

$\Delta G^{0'}$ valores cuando el tolueno es el donante de electrones.

Aceptor	$\Delta G^{0'}, \text{kJ/e}^- \text{ eq}$
O_2 a H_2O	-106.6
Fe^{3+} a Fe^{2+}	-102.1
NO_3^- a N_2	-100.1
Se_4^{2-} a Se_0	-59.5
SO_4^{2-} a H_2S	-7.0
CO_2 a CH_4	-4.3

Existe una ventaja termodinámica de la glucosa sobre el tolueno como donador de electrones, pero al comparar este resultado con la solución del Ejercicio 1, se revela que el tolueno es ligeramente superior como fuente de energía en comparación con el acetato.

- b) La Tabla 1 de la sección 2.1 muestra que la ganancia de energía libre por respiración de O_2 y NO_3^- varía entre -113 y $-120 \text{ kJ/e}^- \text{ eq}$ cuando el donador de electrones es un carbohidrato. En contraste, la ganancia de energía libre por la respiración de SO_4^{2-} es de solo $-20 \text{ kJ/e}^- \text{ eq}$. Esto significa que el rendimiento energético por electrón equivalente del donador es hasta seis veces menor para SO_4^{2-} , lo que se traduce directamente en un rendimiento de biomasa pequeño, aproximadamente seis veces menor; además, la tasa específica de crecimiento también debe ser proporcionalmente menor.

Se puede hacer una analogía con el salario de un empleado. Si el empleado A tiene un salario seis veces mayor que el empleado B, el empleado A puede permitirse hacer crecer su "colchón de ahorros" a un ritmo mucho más rápido.

[Regresar al Ejercicio 2](#) ↑

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 2](#) ↑

Solución Ejercicio 3

Al agregar dos por ciento a la masa, la masa molecular pasa de 113 a:

$$113 \times 1.02 = 115.3 \text{ g/mol}$$

La diferencia es de 2.3 g/mol. Suponiendo que el cambio de masa se debe completamente a la adición de fósforo (P) y, a partir de los datos de los elementos, se tiene que un mol de P pesa 31 g, entonces el número de moles de P necesarios para cambiar la masa en un 2 por ciento es el siguiente:

$$\frac{2.3 \text{ g}}{\text{mol de biomasa}} \left(\frac{1 \text{ mol P}}{31 \text{ g}} \right) = 0.074 \frac{\text{mol P}}{\text{mol de biomasa}}$$

Así, la nueva fórmula es:



[Regresar al Ejercicio 3](#) ↑

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 3](#) ↑

Solución Ejercicio 4

El PMF es la *fuerza protón-motriz*, que es un gradiente de energía libre entre el exterior y el interior de la membrana de la célula. El gradiente de energía libre se produce porque el exterior de la membrana tiene una mayor concentración de H^+ (menor pH) debido a la exportación de protones al exterior mientras los electrones se transfieren a lo largo de la cadena de transporte de electrones en la membrana. La importación de H^+ a través del gradiente de energía impulsa la producción de ATP a partir de ADP más fosfato. Así, el PMF permite la conservación de energía al transportar electrones al aceptor final de electrones.

[Regresar al Ejercicio 4](#) ↑

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 4](#) ↑

Solución Ejercicio 5

La fórmula del butanal es $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$.



[Regresar al Ejercicio 5](#) ↑

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 5](#) ↑

Solución Ejercicio 6

La fórmula de 1-butanol es $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.



[Regresar al Ejercicio 6](#) ↑

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 6](#) ↑

Solución Ejercicio 7

La fórmula para el ácido butírico es $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NAD}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCHCOOH} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow$ deshidrogenación

$\text{CH}_3\text{CHCHCOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{NAD}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COHCHCOOH} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow$ hidroxilación

$\text{CH}_3\text{COHCHCOOH} + \text{NAD}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow$ deshidrogenación

$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ hidrólisis

[Regresar al Ejercicio 7](#) ↑

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 7](#) ↑

Solución Ejercicio 8

El intermediario de 5-C: alfa-cetoglutarato, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5$

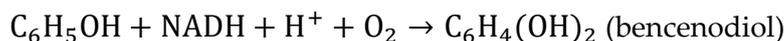
El intermediario de 6-C: ácido cítrico, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$

[Regresar al Ejercicio 8](#) ↑

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 8](#) ↑

Solución Ejercicio 9

Monooxigenación del fenol:

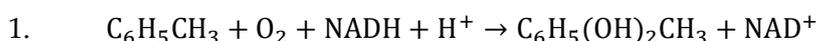


[Regresar al Ejercicio 9](#) ↑

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 9](#) ↑

Solución Ejercicio 10

a) Dioxigenación del tolueno en dos pasos:



b) Las reacciones de mono y dioxigenación son efectivas como reacciones de activación porque cambian las moléculas de dos maneras que las hacen más susceptibles a los metabolismos microbianos. Ambos efectos provienen de la introducción de oxígeno en la molécula.

- Primero, la introducción de O, como en los grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) o carboxilato ($-\text{COOH}$), abre la posibilidad de que el microorganismo pueda utilizar reacciones comunes de deshidrogenación y hidroxilación, las cuales generan $\text{NADH} + \text{H}^+$ para la respiración y la síntesis de biomasa.
- Segundo, la adición de O hace que las moléculas sean menos hidrófobas, lo que aumenta su disponibilidad.

[Regresar al Ejercicio 10](#) ↑

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 10](#) ↗

Solución Ejercicio 11

$$\text{Calculo } S_{min} = \frac{K_s b}{(Yq_{max}) - b}$$

Parámetros necesarios para calcular S_{min} para el ejercicio.

Parámetros	A	B	C	D
K_s , mg de contaminante por litro	10	1	1	10
q_{max} , mg de contaminante por mg de biomasa por día	12	6	1	6
Y , mg de biomasa generada por mg de contaminante utilizado	0.6	0.5	0.6	0.1
b , degradación de biomasa por día	0.2	0.03	0.03	0.1
S_{min} , mg contaminante por litro	0.029	0.10	0.053	2

[Regresar al Ejercicio 11](#) ↗

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 11](#) ↗

Solución Ejercicio 12

El cambio en la concentración de equilibrio es proporcional al cambio en K_{ow} :

$$\frac{K_{ow-fenol}}{K_{ow-benceno}} = \frac{10^{1.5}}{10^{2.2}} = 10^{-0.7} = 0.2$$

Por lo tanto, la solubilidad relativa del fenol es 1/0.2. Esto es 5 veces mayor que la solubilidad del benceno en concentración molar.

Dado que la concentración de benceno es 23 mM y el peso molecular del benceno es 78 g/mol, la masa de benceno por litro es la siguiente:

$$\frac{23 \text{ mmol}}{\text{litro}} \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} 78 \frac{\text{g} - \text{benceno}}{\text{mol}} = 1.8 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ benceno}$$

Se puede disolver cinco veces más fenol, lo que equivale a 115 mM. El peso molecular del fenol es 94 g/mol.

$$\frac{115 \text{ mmol}}{\text{litro}} \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} 94 \frac{\text{g} - \text{fenol}}{\text{mol}} = 10.8 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ fenol}$$

$$\frac{10.8 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ fenol}}{1.8 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ benceno}} = \text{el fenol es 6 veces más soluble en base a la masa.}$$

[Regresar al Ejercicio 12](#) ↗

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 12](#) ↗

Solución Ejercicio 13

Ruta de tres pasos para la mineralización del etanol:

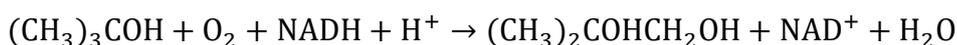
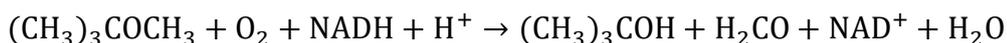
1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{NAD}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow$ deshidrogenación
2. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{NAD}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow$ hidroxilación
3. $\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{NAD}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{NADH} + 4\text{H}^+ \rightarrow$ ciclo del ácido cítrico

[Regresar al Ejercicio 13](#) ↗

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 13](#) ↗

Solución Ejercicio 14

Las monooxigenaciones del MTBE a 1-metil-1,2-propano diol y formaldehído (H_2CO):



[Regresar al Ejercicio 14](#) ↗

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 14](#) ↗

Solución Ejercicio 15

Tres pasos de 1-metil-1,2-propano-diol a etano-diol y ácido fórmico (HCOOH):

1. $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{OH} + \text{NAD}^+ \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COHCHO} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow$ deshidrogenación
2. $(\text{CH}_3)_2\text{COHCHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{NAD}^+ \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COHCOOH} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow$ hidroxilación
3. $(\text{CH}_3)_2\text{COHCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})_2 + \text{HCOOH} \rightarrow$ hidrólisis

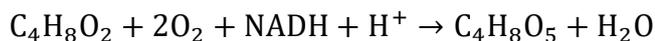
[Regresar al Ejercicio 15](#) ↗

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 15](#) ↗

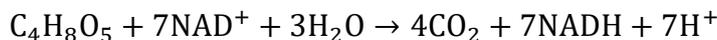
Solución Ejercicio 16

a)

i. Las primeras cuatro reacciones dan como resultado lo siguiente.



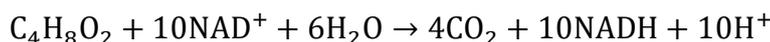
La mineralización completa de $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5$ es la siguiente.



Luego, la reacción neta es la siguiente.



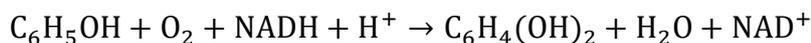
ii. Si el dioxano se mineralizará directamente con la recuperación de $\text{NADH} + \text{H}^+$, la reacción global sería la siguiente.



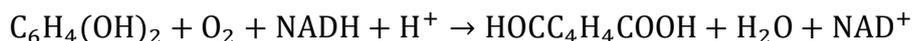
Por lo tanto, el 60 % (es decir, 6 de cada 10 NADHs) se recuperan. Esto significa que el costo de iniciación es del 40% de los electrones equivalentes en 1,4-dioxano.

b) Mineralización del fenol

Monooxigenación 1:



Monooxigenación 2:



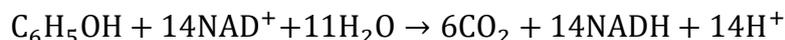
Deshidrogenaciones e hidroxilaciones:



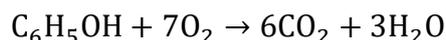
Reacción global (suma de las anteriores):



Reacción global, sin considerar las monooxigenaciones:



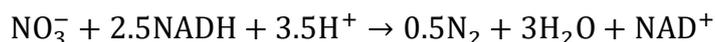
Sustituyendo la respiración de $\text{O}_2 + 2\text{NADH} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{NAD}^+$, las dos reacciones globales juntas son:



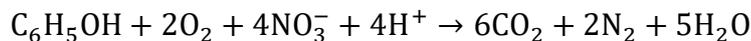
i. Las reacciones (suma de monooxigenaciones, deshidrogenaciones e hidroxilaciones) producen un total neto de 10 NADH, mientras que la oxidación sin las monooxigenaciones produciría 14 NADH.

ii. Esto significa que el 4/14 (28.5) por ciento de los equivalentes de electrones originalmente presentes en el fenol se "invierten" para comenzar el proceso, mientras que el 71.5 por ciento de los electrones van a la respiración y a la síntesis de biomasa. Cuando el O_2 es el aceptor final de electrones, el 71.5 por ciento de su uso es para la respiración, pero el 28.5 por ciento es para activar las monooxigenaciones.

- c) Las reacciones en b) siguen siendo correctas. La diferencia es que el $\text{NADH} + \text{H}^+$ generado neto va a la reducción de NO_3^- a N_2 de la siguiente manera.



da una reacción global que incluye las monooxigenaciones iniciales y la respiración con NO_3^- .



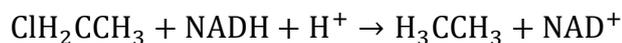
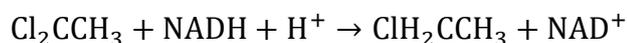
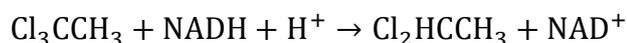
Nuevamente, el 8/28 (28.5) por ciento de los equivalentes de electrones originalmente presentes en el fenol van a la reducción de O_2 a través de las monooxigenaciones, lo que deja el 71.5 por ciento de los electrones para la respiración con NO_3^- y la síntesis de biomasa.

[Regresar al Ejercicio 16](#) ↑

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 16](#) ↑

Solución Ejercicio 17

Las tres reacciones de dechloración reductiva para convertir 1,1,1 TCA en etano son las siguientes:



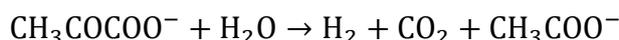
[Regresar al Ejercicio 17](#) ↑

[Ejercicio 17](#) ↑

Solución Ejercicio 18

a)

La estequiometría de la fermentación del lactato es la siguiente:



Se genera 1 mol de H_2 por cada mol de lactato fermentado. La deshalogenación reductiva completa de TCE requiere tres moles de H_2 . Por lo tanto, el requerimiento de lactato es el siguiente:

$$1 \text{ mol TCE} \frac{3 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol TCE}} \frac{1 \text{ mol lactato}}{1 \text{ mol H}_2} = \frac{3 \text{ mol lactato}}{1 \text{ mol TCE}}$$

b)

i. La reducción de 0.1 mol de TCE requiere 0.6 de e^- eq por mol de TCE (es decir, 6 e^- eq para eliminar 3 mol de Cl^-). Dado que hay 2 e^- eq por mol de H_2 , la reducción de 0.1 mol de TCE requiere 0.3 mol de H_2 . Como la fermentación de lactato genera 1 mol de H_2 por mol de lactato, la reducción de 0.1 mol de TCE requiere 0.3 mol de lactato.

ii. Como se señala después de la Ecuación (6), el lactato tiene 10 e^- eq, y 2 e^- eq se dirigen a H_2 ; por lo tanto, 8 de cada 10 e^- eq de la fermentación de lactato resultan en acetato. Así, la reducción de TCE produce:

$$\frac{8}{10} 0.3 \text{ mol lactato} \frac{10 e^- \text{ eq acetato}}{\text{mol lactato}} = 2.4 e^- \text{ eq de acetato}$$

que pueden ser empleados para la reducción de SO_4^{2-} .

La reducción de 10 mol SO_4^{2-} a H_2S requiere 80 e^- eq (es decir., 8 e^- eq por mol SO_4^{2-} para pasar de un estado de oxidación de +6 a -2).

$$\left(10 \text{ mol SO}_4^{2-}\right) \frac{8 e^- \text{ eq}}{\text{mol}} = 80 e^- \text{ eq}$$

Por lo tanto, la demanda de lactato para la reducción de SO_4^{2-} es

$$80e^- \text{ eq} - 2.4e^- \text{ eq (para TCE)} = 77.6 e^- \text{ eq de lactato adicional.}$$

A 10 e^- eq/mol lactato, el requisito de lactato adicional es:

$$\frac{77.6 e^- \text{ eq}}{10 e^- \text{ eq}} = 7.76 \text{ mol lactato para la reducción de sulfato}$$

Por lo tanto, la demanda total de lactato es:

$$0.3 \text{ mol para reducir TCE} + 7.76 \text{ mol para reducir sulfato} = 8.06 \text{ mol lactato.}$$

c)

i. La reducción de 0.2 mol TCE a etano requiere 1.2 e^- eq/mol TCE (6 e^- eq para eliminar 3 Cl^-). Dado que hay 2 e^- eq por mol H_2 , la reducción de 0.2 mol TCE

requiere de 0.6 mol H₂. Como la fermentación de lactato genera 1 mol H₂ por mol lactato, la reducción de 0.2 mol de TCE requiere de 0.6 mol de lactato.

- ii. La reducción de 5 mol CO₂ a CH₄ requiere

$$5 \text{ mol CO}_2 \frac{8 \text{ e}^- \text{ eq}}{\text{mol CO}_2} = 40 \text{ e}^- \text{ eq}$$

- iii. Entonces, la demanda total de lactato es:

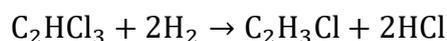
$$0.6 \text{ mol lactato para la reducción de TCE} + 40 \text{ mol lactato para la reducción de CO}_2 = 40.6 \text{ mol lactato.}$$

[Regresar al Ejercicio 18](#) ↑

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 18](#) ↑

Solución Ejercicio 19

La fermentación de lactato produce un mol de H₂ por mol de lactato. La dechloración reductiva completa de TCE requiere tres moles de H₂ por mol de TCE. Suministrar dos moles de lactato por mol de TCE proporciona dos moles de H₂, lo que equivale a suficientes electrones equivalentes para reducir el TCE dos tercios del camino hacia el eteno. En este caso, la reacción probable es la siguiente:

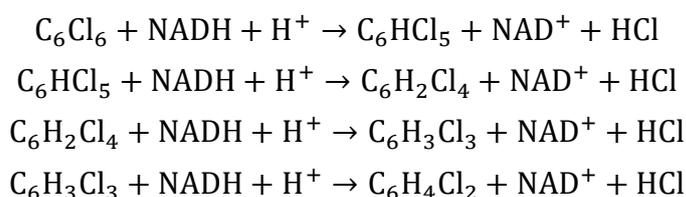


El producto final es cloruro de vinilo.

[Regresar al Ejercicio 19](#) ↑

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 19](#) ↑

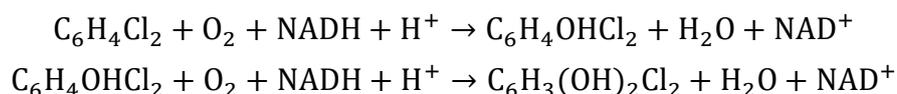
Solución Ejercicio 20



[Regresar al Ejercicio 20](#) ↑

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 20](#) ↑

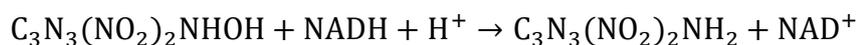
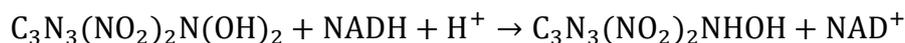
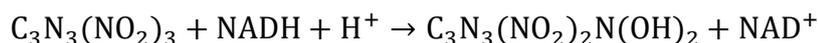
Solución Ejercicio 21



[Regresar al Ejercicio 21](#) ↑

[Return to where text linked to 21](#) ↑

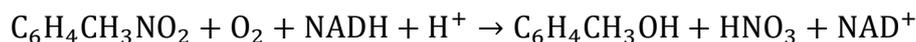
Solución Ejercicio 22



[Regresar al Ejercicio 22](#) ↑

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 22](#) ↑

Solución Ejercicio 23

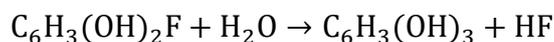


[Regresar al Ejercicio 23](#) ↑

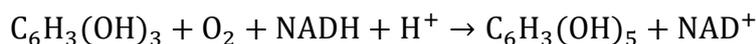
[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 23](#) ↑

Solución Ejercicio 24

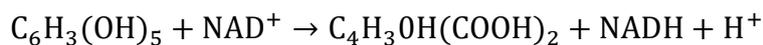
Defluorinación hidrolítica:



Primer paso de dioxigenación:



Segundo paso de dioxigenación, con escisión del anillo:



[Regresar al Ejercicio 24](#) ↑

[Regresar al lugar donde el texto hace referencia al Ejercicio 24](#) ↑

14 Notaciones

- b = tasa de descomposición endógena que representa la tasa de pérdida de biomasa para mantenerse a sí misma (T^{-1})
- $\Delta G^{0'}$ = energía libre estándar de la reacción a pH = 7 normalizada a un electrón equivalente ($\text{kJ}(\text{e}^- \text{ eq})^{-1}$)
- K_S = concentración de sustrato cuando la tasa de reacción es la mitad de la tasa máxima (MsL^{-3}) donde Ms representa la masa del sustrato
- q_{max} = tasa máxima de utilización del sustrato por masa de sustrato utilizado ($\text{Ms}(\text{Mx})^{-1}\text{T}^{-1}$), donde Ms representa la masa del sustrato y Mx representa la masa de biomasa
- Y = rendimiento verdadero, biomasa generada por masa de sustrato utilizado (MxMs^{-1}), donde Mx representa la masa de biomasa y Ms representa la masa del sustrato

15 Sobre el Autor



Bruce E. Rittmann es Profesor Regente de Ingeniería Ambiental y director del *Biodesign Swette Center for Environmental Biotechnology* en la Universidad Estatal de Arizona. Su investigación se centra en la ciencia y la ingeniería necesarias para “gestionar comunidades microbianas que proporcionen servicios a la sociedad”. Estos servicios incluyen la generación de energía renovable, la limpieza de agua y suelos y la mejora de la salud humana. El Dr. Rittmann es miembro de la *US National Academy of Engineering*; es miembro de *American Association for the Advancement of Science (AAAS)*, *Water Environment Federation (WEF)*, *International Water Association (IWA)*, *Association of Environmental Engineering and Science Professors (AEESP)* y *National Academy of Inventors (NAI)*; y miembro distinguido de la *American Society of Civil Engineers (ASCE)*. El Dr. Rittmann recibió el primer *Clarke Prize for Outstanding Achievements in Water Science and Technology* otorgado por el *National Water Research Institute (NWRI)*, el *Walter Huber Research Prize* y el *Simon Freese Award* de la *ASCE*, el *G. M. Fair Award* de la *AAEES*, el *Camp Applied Research Award* de la *WEF*, y el *Perry L. McCarty/AEESP Founders Award*. También fue co-ganador del *Stockholm Water Prize* en 2018.

El Dr. Rittmann ha publicado más de 820 artículos en revistas, libros y capítulos de libros; y posee 21 patentes. Junto con el Dr. Perry McCarty, coescribió el libro de texto *Environmental Biotechnology: Principles and Applications* (McGraw Hill), que ahora está en su segunda edición (2020).

16 Sobre el traductor

Luisa Fernanda Cardona es ingeniera geóloga egresada de la Universidad Nacional de Colombia, con maestría en Ingeniería y Gestión Ambiental. Se desempeña como hidrogeóloga junior consultora, con cinco años de experiencia profesional en el sector ambiental y de recursos hídricos. Su trayectoria se ha enfocado en la elaboración de modelos hidrogeológicos, evaluación de la vulnerabilidad de acuíferos, y análisis hidroquímicos e isotópicos aplicados al estudio de aguas subterráneas. Su interés actual se orienta hacia la comprensión de los sistemas acuíferos desde un enfoque integral, que combina herramientas técnicas con perspectivas de gestión ambiental sostenible.

Por favor, considera registrarte en la lista de correo del GW-Project para mantenerte informado sobre nuevos lanzamientos de libros, eventos y formas de participar en el GW-Project. Al suscribirte a nuestra lista de correos, nos ayudas a construir una comunidad global de aguas subterráneas. [Regístrate](#)[↗].

