

Impact of Cerium Oxide Nanoparticles on Wastewater Treatment

Impacto de las nanopartículas de Óxido de Cerio en el tratamiento de aguas residuales

Díaz Reyes Sofía Jimena¹, López Alvarado Denisse², Martínez Dávalos Giovanna Del Rocío³, Navarro Mendiola Pedro Alberto⁴, Bernal Martínez Arodí⁵, Cuevas Rodríguez Germán⁶

Universidad de Guanajuato

sj.diazreyes@ugto.mx¹, d.lopezalvarado@ugto.mx², gdr.martinezdavalos@ugto.mx³, pa.navarromendiola@ugto.mx⁴, arodiberna@ugto.mx⁵, german28@ugto.mx⁶

Abstract

In recent years, the demand for cerium oxide nanoparticles has increased due to their use in some products such as personal care products. This increase in their demand and production has generated the accumulation of these nanomaterials in some environmental receptors, such as water; An example of this is the biological processes for wastewater treatment. That, is why in the present study the evaluation of the impact of cerium oxide nanoparticles in a biological system that used a microalgae-bacteria consortium for the removal of carbon, nitrogen and phosphorus, finding that there were no nanoparticles in the wastewater treatment process.

Resumen

Durante los últimos años, la demanda de las nanopartículas de óxido de cerio ha incrementado debido a su uso algunos productos como los de cuidado de personal. Este incremento en su demanda y producción ha generado la acumulación de estos nanomateriales en algunos receptores ambientales, como el agua, un ejemplo de ello, son los procesos biológicos para el tratamiento de aguas residuales. Es por eso por lo que en el presente estudio se realizó la evaluación del impacto de las nanopartículas de óxido de cerio en un sistema biológico que utilizó un consorcio microalgas-bacterias para la remoción de carbono, nitrógeno y fósforo, encontrando que no hubo un impacto negativo causado por la presencia de las nanopartículas de cerio en el proceso de tratamiento de aguas residuales.

Palabras clave: Nanopartículas, óxido de cerio, agua residual, microalgas, bacterias.

Introducción

El tratamiento biológico para aguas residuales es una técnica esencial para la protección del ambiente y la salud pública que ha demostrado ser una opción viable para la eliminación de contaminantes orgánicos y nutrientes presentes en el agua (Universitat Autònoma de Barcelona. (s/f).). Este proceso se basa en la utilización de microorganismos, principalmente bacterias, que metabolizan y transforman los contaminantes en formas menos nocivas. Existen diferentes tipos de procesos, sin embargo, los consorcios de microalgas y bacterias han recibido últimamente mucha atención debido a su capacidad para eliminar nutrientes y materia orgánica de manera eficaz, aprovechando la sinergia entre estos organismos.

Las microalgas, a través de la fotosíntesis, generan oxígeno que es utilizado por las bacterias aerobias para descomponer compuestos orgánicos. Esta interacción no solo mejora la calidad del agua tratada, sino que también facilita la producción de biomasa que puede utilizarse para diversos propósitos. Los cultivos de microalgas ofrecen una solución para los tratamiento terciarios y cuaternarios debido a la capacidad de las microalgas de utilizar nitrógeno inorgánico y fósforo para su crecimiento. También son conocidos por su capacidad para eliminar metales pesados y algunos compuestos orgánicos tóxicos, por lo que también pueden ayudar a prevenir la contaminación secundaria (Mathew et al., 2022).

En este contexto, la integración de nanomateriales, como las nanopartículas de óxido de cerio (NPs de CeO_2), ofrece una prometedora técnica para mejorar la eficiencia de los tratamientos biológicos, ya que las NPs de CeO_2 poseen propiedades catalíticas que pueden potenciar la degradación de contaminantes orgánicos (López, D. A. (s/f). Además, su capacidad para alternar entre estados de oxidación les permite actuar como agentes redox, facilitando procesos biológicos y químicos en el tratamiento del agua. Sin embargo, algunos estudios mencionan que las NPs de CeO_2 en algunas concentraciones como 200 mg/L, 1000 mg/L, 2000 mg/L, 3000 mg/L, 3600 mg/L pueden ser tóxicas para los microorganismos presentes en los procesos biológicos que se aplican para el tratamiento de aguas residuales, como los procesos algas-bacterias (López, D. A., 2023). Es por esta razón que el objetivo de esta investigación fue explorar la sinergia entre consorcios de microalgas y bacterias y su interacción con las NPs de CeO_2 en el tratamiento de aguas residuales, evaluando el impacto que pueden llegar a tener en la remoción de demanda química de oxígeno soluble (DQOs), nitratos (N-NO_3^-), fosfatos (P-PO_4^{3-}) para proporcionar una solución sostenible a los desafíos actuales en el manejo de aguas contaminadas.

Objetivos específicos

- Analizar el impacto de la concentración de NPs de CeO_2 en la remoción de la demanda química de oxígeno soluble (DQOs), nitratos (N-NO_3^-), fosfatos (P-PO_4^{3-}) en un fotobiorreactor con microalgas y bacterias.

Materiales y métodos

Caracterización del agua residual

La muestra de agua residual que se utilizó en la investigación se recolectó en el efluente de la planta de tratamiento de agua residual (PTAR) ubicado en el municipio de Guanajuato, Guanajuato. El agua se transportó en un bidón de 20 L y se almacenó a una temperatura de 5°C. Posteriormente, se llevó a cabo la caracterización. Los parámetros analizados fueron, sólidos suspendidos totales (SST) con el método estándar (Rice & Baird, 2017). La DQOs se analizó con el método de digestión (Método No. 8000). La determinación de los fosfatos (P-PO_4^{3-}) se realizó con el reactivo Molibdo vanadato (Método No. 8114, Hach). Los N-NO_3^- se determinaron por espectrofotometría (Método No. 8153, Hach).

Caracterización del inóculo

La biomasa de microalgas que se utilizó en los experimentos se obtuvo de fotobiorreactores que tratan aguas residuales ubicados en el conjunto de laboratorios “La perla” de la División de Ingenierías en la Universidad de Guanajuato en el municipio de Guanajuato, Guanajuato. En la caracterización de la biomasa se analizaron los siguientes parámetros: DQOs (Método No. 8000), P-PO_4^{3-} (Método No. 8114, Hach), N-NO_3^- (Método No. 8153), ST y SST (Rice & Baird, 2017).

Diseño del experimento

El cálculo de la eficiencia de la remoción para cada uno de los parámetros (DQOs, N-NO_3^- y P-PO_4^{3-}) se desarrolló en un experimento, donde se colocaron doce matraces Erlenmeyer de 500 ml que funcionaron como biorreactores batch. Se evaluaron tres concentraciones de NPs de CeO_2 ; 1 ppm, 10 ppm, 60 ppm, y un blanco, cada prueba se realizó por triplicado. Los matraces tuvieron un volumen efectivo de 500 ml. La composición de las muestras para cada uno de los reactores biológicos se muestra en la Tabla 1. Todos los reactores biológicos se colocaron de manera aleatoria sobre una placa de agitación a 169 rpm, con un tiempo de retención hidráulico de 13 días. La iluminación se llevó a cabo con lámparas tubulares blancas fluorescentes y ciclos de luz de 12 horas. La intensidad de la luz varió en tres secciones como se muestra en la Figura 1.

Diseño del experimento

El cálculo de la eficiencia de la remoción para cada uno de los parámetros (DQOs, N-NO_3^- y P-PO_4^{3-}) se desarrolló en un experimento, donde se colocaron doce matraces Erlenmeyer de 500 ml que funcionaron como biorreactores batch. Se evaluaron tres concentraciones de NPs de CeO_2 ; 1 ppm, 10 ppm, 60 ppm, y un blanco, cada prueba se realizó por triplicado. Los matraces tuvieron un volumen efectivo de 500 ml. La composición de las muestras para cada uno de los reactores biológicos se muestra en la Tabla 1. Todos los reactores biológicos se colocaron de manera aleatoria sobre una placa de agitación a 169 rpm, con un tiempo de retención hidráulico de 13 días. La iluminación se llevó a cabo con lámparas tubulares blancas fluorescentes y ciclos de luz de 12 horas. La intensidad de la luz varió en tres secciones como se muestra en la Figura 1.

fluorescentes y ciclos de luz de 12 horas. La intensidad de la luz varío en tres secciones como se muestra en la Figura 1.

Tabla 1. Composición de los reactores biológicos

Composición de los reactores biológicos			
Matraces	Concentración del inoculo	Concentración de NPs de CeO2	Concentración de agua residual
Blanco M1, Blanco M2 y Blanco M3	109.09 mg/L		39.91 mL
1 ppm M1, 1 ppm M2 y 1 ppm M3	109.09 mg/L	0.166 mL	390.74 mL
10 ppm M1, 10 ppm M2 y 10 ppm M3	109.09 mg/L	1.66 mL	389.25 mL
60 ppm M1, 60 ppm M2 y 60 ppm M3	109.09 mg/L	6 mL	384.91 mL

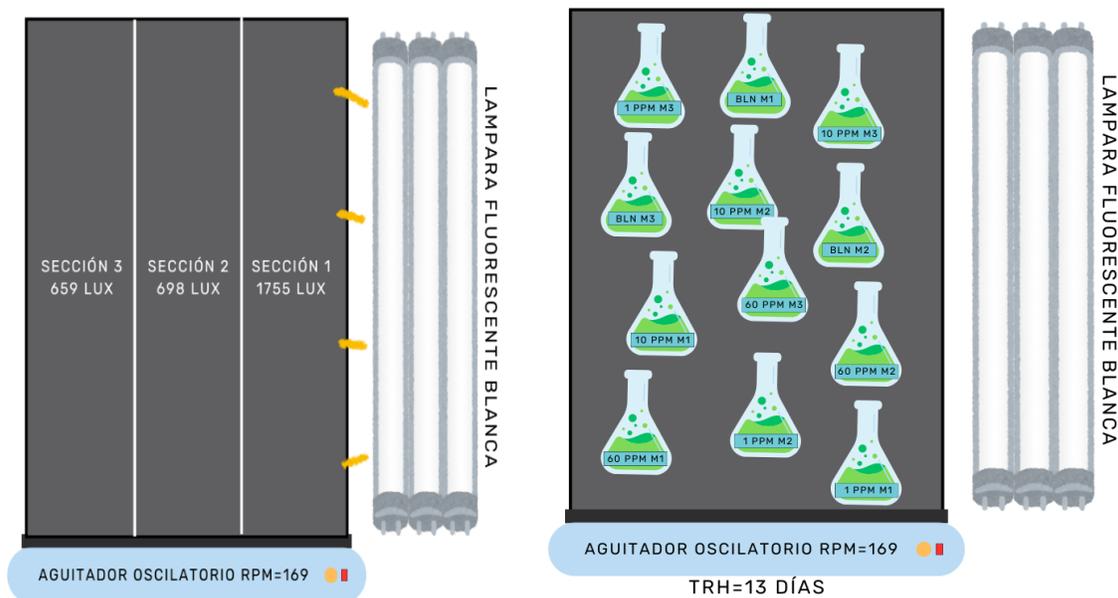


Figura 1. Intensidad de la luz dividida en tres secciones y diseño del experimento.

Resultados y Discusión

Los resultados de la caracterización del efluente de la PTAR se muestran en la Tabla 2, los valores obtenidos de la caracterización comparados con la NOM-001-SEMARNAT-1996 se puede decir que la DQOs excede el límite normativo, indicando que el tratamiento de agua necesita ser mejorado para reducir la carga orgánica. Los $N-NO_3^-$ están dentro del rango permitido y los $P-PO_4^{3-}$ por encima de los límites recomendables para evitar una eutrofización. La caracterización del inoculo se observa en la Tabla 3, las concentraciones también se compararon con la NOM-001-SEMARNAT-1996, dando valores similares, ya que la concentración de $N-NO_3^-$ se encuentra del límite máximo permisible y los valores de DQOs y $P-PO_4^{3-}$ exceden el límite normativo.

Tabla 2. Caracterización del efluente de PTAR

Caracterización del efluente de PTAR		
Parámetro	Unidad	Valor
pH		8.5
Temperatura	°C	10.3
OD	ppm	4.55
SST	mg/L	278.57
DQOs	mg/L	279.45 ± 4.165
N-NO ₃ ⁻	mg/L	6.77 ± 0.873
P-PO ₄ ³⁻	mg/L	5.6 ± 0.141

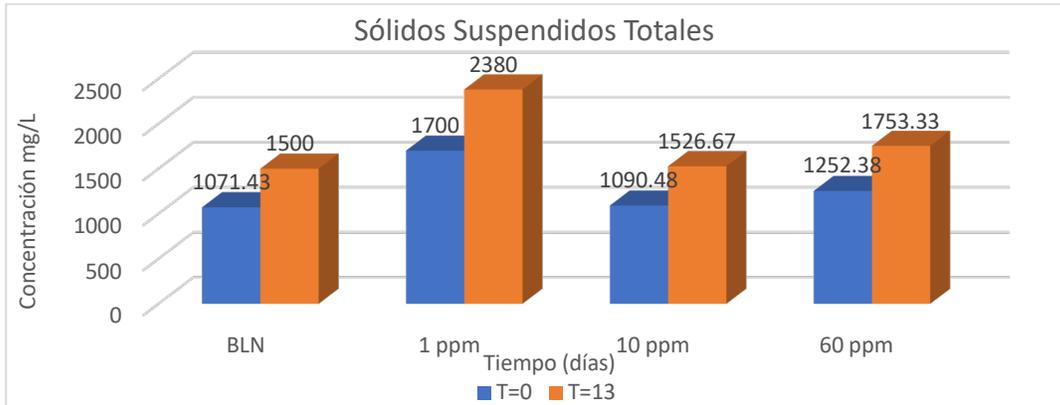
Tabla 3. Caracterización del inoculo

Caracterización del inoculo		
Parámetro	Unidad	Valor
pH		9.0
Temperatura	°C	23.4
OD	ppm	2.34
ST	mg/L	4164.28
SST	mg/L	2357.14
DQOs	mg/L	281.88 ± 11.68
N-NO ₃ ⁻	mg/L	6.53 ± 0.095
P-PO ₄ ³⁻	mg/L	10.67 ± 1.54

Sólidos Suspendidos Totales (SST)

Los resultados de SST mostraron que no hubo una inhibición en el incremento de la concentración de biomasa en el sistema, sino que, existió un incremento entre el T=0 y T=13, como se observa en la Gráfica 1. Esto indica de manera indirecta que no hubo una inhibición por parte de las NPs de CeO₂, ya que, tanto el blanco que no tuvo NPs y los reactores biológicos con NPs presentaron un crecimiento promedio de 511.5 mg/L durante todo el periodo de experimentación, esto indica que hubo un crecimiento de 39.34 mg/L por día de biomasa.

Grafica 1. Concentración de los sólidos suspendidos totales (SST)



Grafica 1. Concentraciones promedio de SST para los cuatro sistemas a lo largo de 13 días de experimentación.

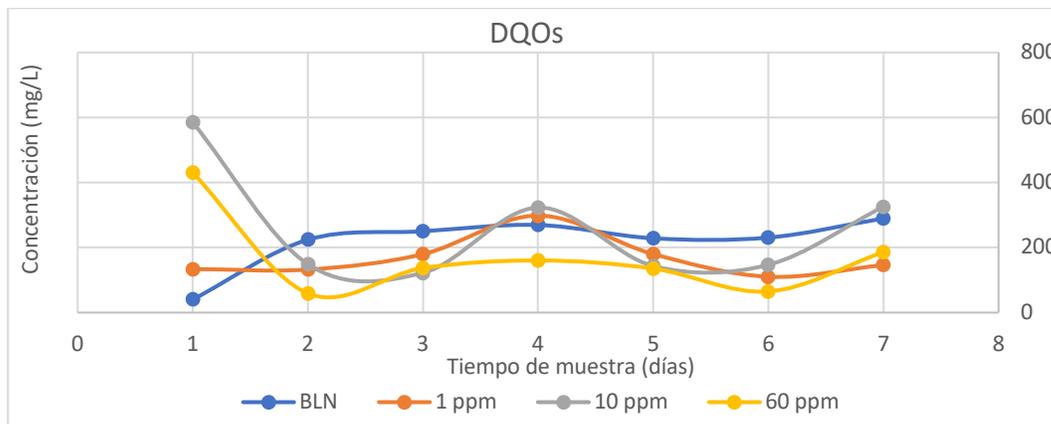
Eficiencia de remoción Demanda Química de Oxígeno soluble (DQO)

Los porcentajes de remoción para este parámetro en el sistema fueron negativos, lo cual indica que hubo un incremento en la concentración de DQOs (Grafica 2), que podría deberse a que existió una conversión de la DQO particulada a DQO soluble, posiblemente este fue generado por una falta de oxígeno y por la existencia de materia orgánica difícilmente biodegradable.

Tabla 4. Eficiencia de remoción de Demanda Química de Oxígeno soluble (DQOs)

Concentración	DQOs							Eficiencias de remoción
	T=0 (mg/L)	T=2 (mg/L)	T=4 (mg/L)	T=6 (mg/L)	T=8 (mg/L)	T=11 (mg/L)	T=13 (mg/L)	
BLN	40.29	224.15	250.00	269.43	228.44	230.64	289.51	-29.16
1 ppm	133.97	132.24	179.73	298.31	179.93	110.29	146.20	-10.55
10 ppm	584.67	148.88	122.31	323.01	143.27	147.01	325.71	-118.78
60 ppm	430.24	59.05	137.07	160.43	135.35	64.97	185.93	-214.86

Grafica 2. Eficiencia de remoción Demanda Química de Oxígeno soluble (DQOs)



Grafica 2. Concentraciones promedio de DQOs para los cuatro sistemas a lo largo de 13 días de experimentación.

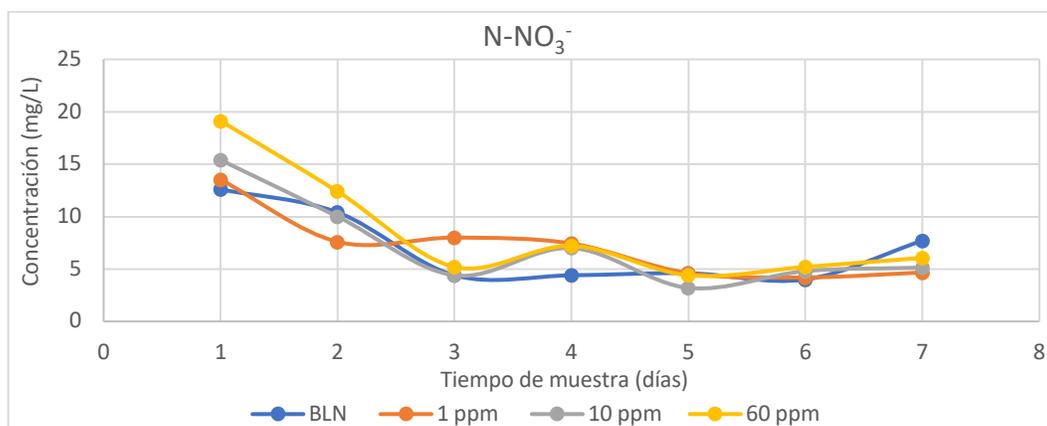
Eficiencia de remoción Nitratos ($N-NO_3^-$)

Los análisis mostraron que la presencia de NPs de CeO_2 favoreció la remoción de $N-NO_3^-$, ya que se observó un incremento en los porcentajes de remoción conforme aumentaba la concentración de NPs de CeO_2 en el sistema, alcanzando una remoción del 68.29% en una concentración de 60 ppm de CeO_2 como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Eficiencia de remoción de nitratos ($N-NO_3^-$)

N-NO ₃ ⁻								Eficiencias de remoción (%)
Concentración	T=0 (mg/L)	T=2 (mg/L)	T=4 (mg/L)	T=6 (mg/L)	T=8 (mg/L)	T=11 (mg/L)	T=13 (mg/L)	
BLN	12.6 ± 3.7	10.4 ± 1.39	4.4 ± 0.35	4.4 ± 0.44	4.6 ± 2.42	4 ± 1.25	7.7 ± 1.21	38.89
1 ppm	13.53 ± 2.91	7.6 ± 1.83	8.0 ± 2.50	7.43 ± 0.38	4.6 ± 1.93	4.2 ± 0	4.67 ± 0.81	65.52
10 ppm	15.4 ± 4.2	10 ± 2.50	4.4 ± 1.25	7 ± 0.2	3.2 ± 1.51	4.8 ± 0.6	5.13 ± 2.83	66.67
60 ppm	19.13 ± 4.50	12.4 ± 4.85	5.2 ± 0.35	7.2 ± 0.20	4.4 ± 2.84	5.2 ± 0.69	6.07 ± 2.65	68.29

Grafica 3. Eficiencia de remoción de nitratos ($N-NO_3^-$)



Grafica 3. Concentraciones promedio de NO_3^- para los cuatro sistemas a lo largo de 13 días de experimentación.

La Grafica 3 muestra que en comparación del blanco la concentración de $N-NO_3^-$ disminuyó en presencia de NPs de CeO_2 , obteniendo la menor concentración de NO_3^- en 1 ppm de CeO_2 . Esto puede deberse a que los reactores están a una intensidad de luz más alta que las demás concentraciones.

Eficiencia de remoción Fosfatos ($P-PO_4^{3-}$)

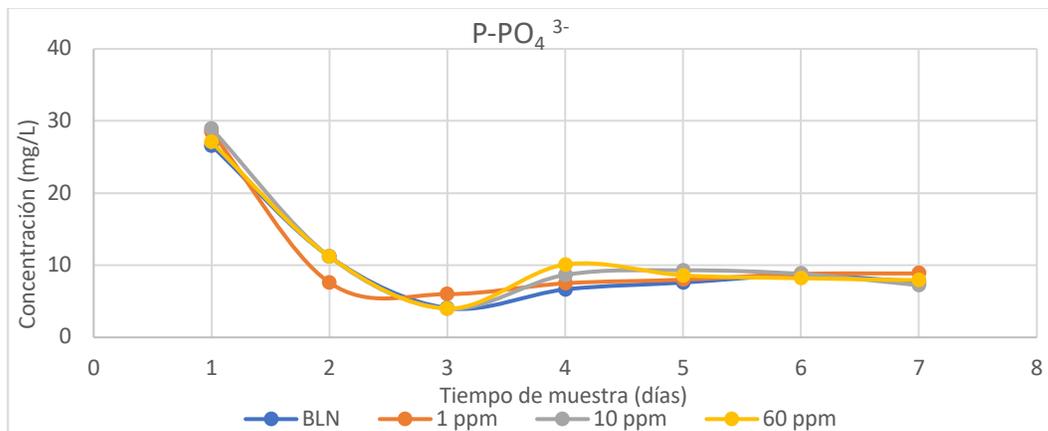
Los resultados de la evaluación para la concentración de $P-PO_4^{3-}$ mostraron un comportamiento similar entre el blanco y las tres concentraciones de NPs. En la Gráfica 4 se puede observar que la disminución de $P-PO_4^{3-}$ se dio entre el T=0 y el T=4, sin embargo, no se observa una diferencia significativa en los porcentajes de remoción de $P-PO_4^{3-}$ al final del experimento, por lo cual, no existió un efecto como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Eficiencia de remoción de fosfatos ($P-PO_4^{3-}$)

P-PO ₄ ³⁻								Eficiencias de remoción
Concentración	T=0 (mg/L)	T=2 (mg/L)	T=4 (mg/L)	T=6 (mg/L)	T=8 (mg/L)	T=11 (mg/L)	T=13 (mg/L)	
BLN	26.6 ± 0	11.2 ± 1.83	4.07 ± 0.50	6.65 ± 2.62	7.6 ± 2.11	8.6 ± 0.92	7.7 ± 2.52	38.89
1 ppm	28.46 ± 1.62	7.6 ± 4.54	6 ± 0	7.5 ± 0.5	8 ± 1.73	8.8 ± 1.93	8.87 ± 1.76	65.52
10 ppm	28.93 ± 2.14	11.2 ± 0.69	4 ± 0.92	8.67 ± 0.58	9.3 ± 2.1	8.8 ± 1.25	7.23 ± 1.46	66.67
60 ppm	27.07 ± 0.81	11.2 ± 0.69	4 ± 0.35	10.1 ± 1.65	8.6 ± 0.35	8.2 ± 0.92	7.93 ± 1.46	68.29

El sistema demostró ser resistente a la presencia de NPs de CeO_2 , sin mostrar una inhibición en la remoción de contaminantes. Esto puede deberse a varios mecanismos. Primero, es posible que las nanopartículas de CeO_2 hayan sido recubiertas por sustancias poliméricas extracelulares generadas por los microorganismos y las microalgas. Estas sustancias poliméricas pueden formar una capa alrededor de las NPs evitando su toxicidad y permitiendo que el sistema continúe funcionando. Otra posible explicación es que las nanopartículas de CeO_2 hayan reaccionado con los iones presentes en el medio, formando compuestos sólidos que posteriormente precipitan.

Grafica 4. Eficiencia de remoción Fosfatos (P-PO_4^{3-})



Grafica 4. Concentraciones promedio de PO_4^{3-} para los cuatro sistemas a lo largo de los 13 días de experimentación.

Además, la remoción de NO_3^- y P-PO_4^{3-} observada en el sistema puede relacionarse con el consumo de estos macronutrientes por parte de las microalgas y las bacterias para su metabolismo celular. Tanto el nitrato como el fosfato son esenciales para el crecimiento y la reproducción de estos organismos, y su disminución en el medio indica que están siendo utilizados por estos mismos.

Otra posiblemente causa de la eficiencia en la remoción de contaminantes puede ser la distribución de la iluminación en los reactores biológicos. Si la iluminación de la luz estaba orientada desde un solo lado, esto podría haber provocado un mayor crecimiento de biomasa en los reactores más cercanos a la fuente de luz, ya que, la luz es un factor crucial para el crecimiento de las microalgas y los reactores con mayor biomasa tendrían una mayor capacidad para remover los contaminantes del medio.

Conclusiones

La remoción de los contaminantes evaluados demuestra que el sistema no sufrió inhibición alguna debido a la presencia de NPs de CeO_2 , sino que, el sistema fue eficaz en la eliminación de nitratos y fosfatos a través de la actividad biológica de las microalgas y bacterias incluso en presencia de nanopartículas de óxido de cerio.

Bibliografía

- Mathew, M. M., Khatana, K., Vats, V., Dhanker, R., Kumar, R., Dahms, H.-U., & Hwang, J.-S. (2022). Biological approaches integrating algae and bacteria for the degradation of wastewater contaminants—A review. *Frontiers in microbiology*, 12. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.801051>
- Martínez, E. V. (2023). Eliminación biológica de nitrógeno de efluentes anaerobios aplicando un consorcio de microalgas y bacterias nitrificantes inmovilizadas en esferas de hidrogel. <http://file:///C:/Users/ximen/Downloads/Tesis%20Final%20Eloisa%20Vargas.pdf>

- López, D. A. (s/f). Interacciones de las nanopartículas de CeO₂ en los sistemas biológicos. Recuperado el 24 de julio de 2024, de http://file:///C:/Users/ximen/Downloads/art%C3%ADculo%20seminario2_DenisseLA.pdf
- López, D. A. (2023). Revisión del estado del arte. Recuperado el 26 de julio de 2024, de https://ugtomx-my.sharepoint.com/:w:/r/personal/sj_diazreyes_ugto_mx/_layouts/15/Doc.aspx?sourcedoc=%7B278AC274-7DC7-475A-AC50-48F3EB282590%7D&file=Revisi%25u00f3n%20del%20estado%20del%20arte_DenisseL%25u00f3pezA.docx&action=default&mobileredirect=true
- Rice, E. W., & Baird, R. B. (2017). *Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works, 23.
- Xu, Y., Wang, C., Hou, J., Wang, P., Miao, L., & You, G. (2018). Strategies and relative mechanisms to attenuate the bioaccumulation and biotoxicity of ceria nanoparticles in wastewater biofilms. *Bioresource Technology*, 265, 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.107>
- Universitat Autònoma de Barcelona. (s/f). *Nanopartículas de óxido de cerio para descontaminar aguas con varios metales pesados*. UABDivulga Barcelona Investigación e Innovación. Recuperado el 24 de julio de 2024, de <https://www.uab.cat/web/detalle-noticia/nanopartículas-de-oxido-de-cerio-para-descontaminar-aguas-con-varios-metales-pesados-1345680342040.html?noticiaid=1345700075501>
- de Contaminantes En Las Descargas de, P. (s/f). *SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES*. Gob.mx. Recuperado el 24s de julio de 2024, de <https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3290/1/nom-001-semarnat-1996.pdf>
- Luna, Y., Otal, E., Vilches, L., Vale, J., Querol, X., Fernández, C., 2007. Use of zeolitised cal fly ash for landfill leachate treatment: A pilot plant study. *Waste Management*. 27. 1877-1883.
- Sun P, Hui C, Azim Khan R, Du J, Zhang Q, Zhao YH. 2015. Efficient removal of crystal violet using Fe₃O₄-coated biochar: the role of the Fe₃O₄ nanoparticles and modeling study their adsorption behavior. *Scientific Reports*. 29:5: 12638. doi: 10.1038/srep12638
- Xiao, T., Yun, L., Yan, G., Yan, X., Guang Z., Xin, H., Shao, L., Xin, W., Si, L., Jiang, L., 2016. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. *Bioresource Technology*. 212. 318-333.
- Zhang, H., Xiao, R., Huang, H., Xiao, G., 2009. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*. 100 (3). 1428-1434.
- Zhang, Y., Wu, B., Xu, H., Liu, H., Wang, M., He, Y., Pan, B. 2016. Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment. *NanoImpact*. 3(4). 22-39.
- Zhu, Y., Li, H., Zhang, G., Meng, F., Li, L., Wu, S., 2018. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by different surface-modified biochars: Acid washing, nanoscale zeo-valent iron and ferric iron loading. *Bioresource Technology*. 261. 142-150.