

BioPAD haalt lastige microvervuiling uit het water

Simon De Corte, Tom Hennebel, Nico Boon, Willy Verstraete, Universiteit Gent, LabMET –

Simon.decorte@ugent.be

“Afval van geneesmiddelen: een bittere pil voor het milieu”, zo kopte Test Gezondheid, het zustertijdschrift van Test Aankoop in december 2008. Diverse schadelijke chemicaliën, waaronder geneesmiddelen, komen na gebruik in het leefmilieu terecht. Traditionele zuiveringsprocessen volstaan niet om deze componenten af te breken. BioPAD, een nieuwe zuiveringstechniek gebaseerd op microbiële nanokatalysatoren, biedt een oplossing om een belangrijk deel van deze zeer persistente en schadelijke pollutanten te verwijderen op een milieuvriendelijke en efficiënte manier.

Micropolluenten in het milieu

Micropolluenten alomtegenwoordig in het milieu

Heel wat gehalogeneerde stoffen komen na hun gebruik in het milieu terecht. Voorbeelden zijn diverse farmaceutica, organische pesticiden en brandvertragers. Deze gehalogeneerde componenten zijn vaak zeer schadelijk voor mens en milieu. Conventionele waterzuiveringstechnieken, systemen op basis van actief slib, kunnen heel wat van deze stoffen niet afbreken, vanwege hun lage concentraties en/of weinig degradeerbare structuur. Deze stoffen komen bijgevolg in de oppervlaktewateren terecht, alwaar het volledige aquatische voedselweb eraan wordt blootgesteld. We spreken van micropolluenten in het milieu. Micropolluenten zijn in heel lage concentraties aanwezig (μg per L en lager), maar hebben toch effecten op mens en dier. Naast gebrekkige verwijdering bij afvalwaterzuivering, doorstaan deze stoffen een hele reeks van biologische, fysische en chemische zuiveringsprocessen bij de productie van drinkwater, waardoor deze finaal door de mens kunnen worden opgenomen.

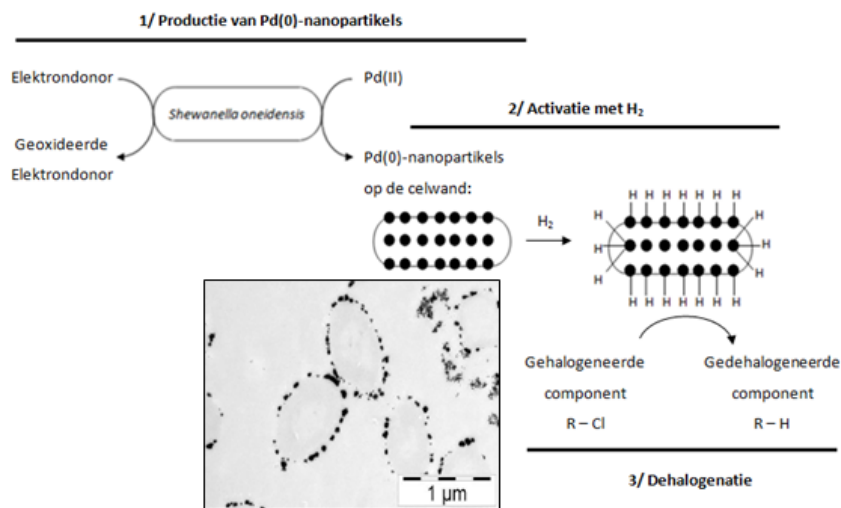
BioPAD: de milieuvriendelijke oplossing

BioPAD kan micropolluenten afbreken op een milieuvriendelijke manier

Aangepaste zuiveringstechnieken zijn nodig om deze chemicaliën uit ons afval-, oppervlakte- en drinkwater te verwijderen. Een belangrijke techniek om deze stoffen onschadelijk te maken, is katalyse met nanopartikels van palladium (Pd). Het grote voordeel van deze nanopartikels is het grote specifiek oppervlak (verhouding beschikbaar oppervlak/volume), waardoor ze actiever zijn. Traditioneel worden deze nanopartikels op grote schaal geproduceerd in de chemische industrie. Deze chemische productiemethoden vertonen echter belangrijke nadelen. Zo zijn bij aanmaak een

reeks toxische solventen nodig. Bovendien moet steeds gebruik gemaakt worden van stabilisatoren en dragermaterialen om te vermijden dat deze nanodeeltjes tot grotere deeltjes gaan samenklitten.

Als alternatief voor deze chemische methoden werden aan het Laboratorium voor Microbiële Ecologie en Technologie (LabMET) van de Universiteit Gent microbiologische productiemethoden voor nanomaterialen ontwikkeld. Het biologisch productieproces voor palladium is weergegeven in Figuur 1. Het metabolisme van de *Shewanella oneidensis* bacteriën wordt eerst geactiveerd met een elektrondonor. Wanneer aan deze bacteriecultuur palladium zout, Pd(II), wordt toegediend, slaan de bacteriën nanopartikels van Pd(0) op hun celwand neer. Zo worden bacteriën met op hun oppervlak 'puisten' van Pd(0) verkregen, dit is bioPAD, zoals te zien is op de foto in Figuur 1. Vervolgens wordt het Pd(0) geactiveerd in aanwezigheid van waterstofgas (H₂). De derde stap is de dehalogenatie waarbij het halogeen wordt vervangen door een waterstofatoom.



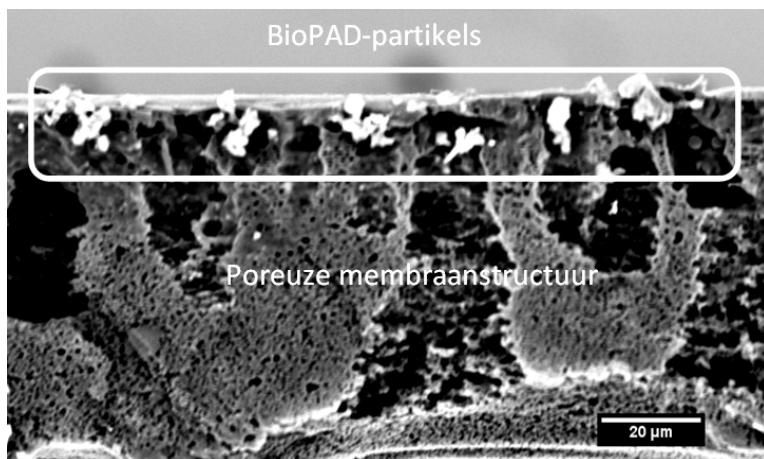
Figuur 1: Productie en activering van de BioPAD-katalysator, gevolgd door de dehalogenatiereactie. De foto toont een doorsnede van de bacteriën, waar de Pd(0) nanopartikels duidelijk zichtbaar zijn op de celwand.

Immobilisatie van BioPAD

BioPAD kan zonder verlies van activiteit in membranen ingebouwd worden

Om aan te tonen dat BioPAD een geschikte katalysator is voor de afbraak van gehalogeneerde micropolluenten, werd diatrizaat als modelcomponent voor deze studie gekozen. Diatrizaat is een geïodeerde stof die in de radiologie gebruikt wordt voor beeldvorming van organen. Diatrizaat wordt niet afgebroken door het menselijk metabolisme en komt dus in het afvalwater terecht. Daar wordt het slechts heel beperkt verwijderd. Zelfs met geavanceerde technieken, zoals ozonisatie, werd slechts 35% verwijdering vastgesteld. Afbraak van diatrizaat werd in een eerste fase opgevolgd in een waterige suspensie van BioPAD. Daaruit bleek dat BioPAD diatrizaat kan afbreken. Bepalende parameters bleken de pH van de suspensie en de BioPAD-concentratie. Wanneer men

echter de BioPAD-technologie wil gaan toepassen voor de zuivering van water, moet vermeden worden dat deze nanopartikels in het milieu terechtkomen. Hoewel nog geen negatieve gevolgen gerapporteerd zijn bij het gebruik van nanopartikels, springen we er toch beter voorzichtig mee om. Vanwege toenemend gebruik van nanomaterialen stelde de Europese Commissie in 2008 een 'Gedragscode voor verantwoord nanowetenschappelijk en nanotechnologisch onderzoek' op. Deze stelt dat met nanomaterialen op een veilige en verantwoorde manier moet omgesprongen worden. Daarom werd in dit onderzoek een methode ontwikkeld die de biogene nanopartikels immobiliseert zodat ze na de zuivering niet in het water terechtkomen. Hiertoe werden de BioPAD-partikels in poreuze polymeermembranen ingekapseld. De structuur van deze katalytische membranen werd bestudeerd met elektronenmicroscopie (Figuur 2). Vervolgens werd de afbraak van diatrizaat met het ingekapseld BioPAD getest. Daarbij werden verschillende polymeertypes, polymeerconcentraties en BioPAD-concentraties getest. Opvallend was dat de immobilisatie in het membraan nauwelijks een verlies van katalytische activiteit tot gevolg had ten opzichte van een vrije BioPAD-suspensie.



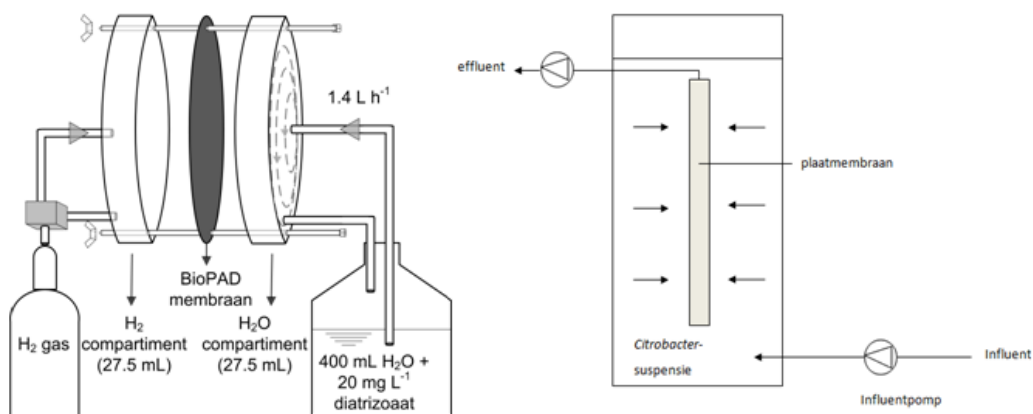
Figuur 2: Elektronenmicroscopisch beeld van de dwarsdoorsnede van een polymeermembraan met ingekapseld BioPAD.

Waterstofgas: een noodzakelijk reagens, of toch niet?

Gebruik van waterstofgas kan geminimaliseerd of zelfs vermeden worden

Gebruik van H₂ moet zowel om economische als om veiligheidsredenen zoveel mogelijk beperkt worden. In een eerste fase werd getracht het verbruik van H₂ te minimaliseren door deze in minimale hoeveelheden langs de ene kant van het membraan te doseren, en langs de andere kant de waterstroom met modelcomponent diatrizaat te circuleren. Op deze manier werd een membraancontactor gecreëerd (Figuur 3). In deze contactor werd diatrizaat voor 82 % verwijderd, heel wat beter dan de maximaal 35 % die kon bereikt worden door oxidatie met ozon en UV.

In een volgende fase werd gezocht naar een strategie om het verbruik van H_2 volledig overbodig te maken. Daarvoor werd het BioPAD-concept herbekeken. Er werd gezocht naar nieuwe bacteriën die zowel Pd-reduceren als zelf, tijdens hun metabolisme, H_2 produceren. H_2 wordt geproduceerd als bijproduct tijdens het fermentatief metabolisme van anaerobe bacteriën. Op deze manier kan naast biogeen Pd, ook biogeen H_2 worden gecreëerd, waardoor de reactieve katalysator in één stap bekomen wordt. Eén van deze fermentatieve bacteriën, *Citrobacter braakii*, werd toegepast in een reactor, waarbij de bacteriën in suspensie werden gehouden door ze te weerhouden door klassieke membraanfiltratie (Figuur 3). Er werd een quasi volledige verwijdering (97 %) van diatrizaat vastgesteld zonder dosering van extra H_2 . Het neerslaan en activeren van Pd in één stap met fermenterende bacteriën vormt dus een zeer interessant nieuw type katalysator. Naast de hoge verwijderingsefficiëntie die werd vastgesteld, wordt via deze procedure toediening van extern H_2 overbodig en kan dus een belangrijke kost worden uitgespaard. Verder onderzoek naar zowel de vorming als de werking van deze nieuwe katalysator zijn echter nodig vooraleer deze veelbelovende technologie in praktijk kan worden toegepast.



Figuur 3: Schematische voorstelling van de werking van de membraancontactor (links) en de membraanbioreactor met *Citrobacter braakii* (rechts).

In de praktijk

Zuivering van afvalwater, drinkwater en grondwater

Eenzijds biedt de technologie mogelijkheden voor een verwijdering van micropolluenten aan de bron. Afvalwaters van ziekenhuizen vormen puntbronnen van geneesmiddelen in het milieu. Een extra zuiveringsstap van deze afvalwaters met BioPAD kan de concentraties aan micropolluenten in het milieu drastisch doen dalen. Door immobilisatie van BioPAD in een vaste matrix, zoals membranen, komt ook geen Pd in het milieu. Anderzijds komen deze micropolluenten via bijvoorbeeld huishoudelijke afvalwaters of onzorgvuldige toepassing van pesticiden in het milieu terecht. Deze diffuse bronnen zijn heel wat moeilijker aan te pakken. Steeds moet vermeden worden dat de micropolluenten, afkomstig van verschillende bronnen, ongewild in het menselijk lichaam

terechtkomen. Een bijkomende zuivering van drinkwater, gebaseerd op geïmmobiliseerd BioPAD, kan menselijke blootstelling aan deze schadelijke stoffen verhinderen.

Ook in het grondwater zijn gehalogeneerde polluenten alomtegenwoordig. Gechloreerde solventen die in het verleden werden gebruikt als ontvetters in de droogkuisindustrie hebben diverse bodems in Vlaanderen vervuild. Deze solventen vormen zaklagen in de bodem die moeilijk verwijderbaar zijn, daarnaast komen ze ook in het grondwater terecht. Sanering van dergelijke vervuilingen is meestal gebaseerd op het oppompen en behandelen van grondwater. De polluenten worden daarbij verwijderd door bijvoorbeeld adsorptie op actief kool of luchtstripping. Hierbij worden de polluenten niet afgebroken, maar slechts naar een nieuw medium verplaatst. Hier zou een de BioPAD technologie een belangrijke verbetering kunnen bieden, daar deze de gechloreerde solventen daadwerkelijk afbreekt. Daarnaast zouden reactieve barrières in de bodem, gebaseerd op BioPAD geïmmobiliseerd in membranen of een andere vaste matrix er enerzijds voor kunnen zorgen dat de vervuiling niet verder verspreid wordt in de bodem, anderzijds kunnen de solventen ook afgebroken worden tot onschadelijke producten zoals ethaan.

Besluit

In dit onderzoek werd aangetoond dat katalyse met BioPAD een geschikte manier is om gehalogeneerde micropolluenten, zoals diatrizaat, in water af te breken. Bovendien werd bewezen dat BioPAD zonder significant verlies van activiteit in polymeermembranen kan ingekapseld worden. Wanneer gebruik gemaakt wordt van fermenterende bacteriën bij aanmaak van de katalysator, wordt toediening van waterstofgas overbodig. Deze studie bewees dat het BioPAD-concept in verschillende reactortechnologieën kan geïmplementeerd worden, teneinde het water op een efficiënte en milieuvriendelijke manier te zuiveren.