

Tratamientos avanzados para la eliminación de fármacos en aguas superficiales

José María Quiroga Alonso, M^a José Quero-Pastor, Asunción Acevedo Merino

Universidad de Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Cádiz
josemaria.quiroga@uca.es

INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha aumentado la preocupación entre los gestores y administradores de abastecimiento de aguas como consecuencia de la aparición de numerosos estudios que alertan sobre la presencia de productos farmacéuticos en los sistemas acuáticos naturales¹. Entre las sustancias detectadas en aguas superficiales destacan una gran cantidad de fármacos², los cuales son administrados a los personas y organismos vivos por diferentes vías (oral, inhalación, piel, inyecciones, etc). Una vez administrado el fármaco, las moléculas son adsorbidas, distribuidas y metabolizadas por los organismos para, finalmente, ser excretadas.

La excreción, junto con los vertidos incontrolados de medicamentos, y eliminación de los excedentes de estos de los hogares y aplicaciones veterinarias³, son las principales vías por las que los productos farmacéuticos y otros compuestos recalcitrantes son conducidos hasta las estaciones de tratamiento de aguas residuales. Los estudios llevados a cabo en este tipo de instalaciones sobre la eliminación de estos compuestos, han reportado que no se están retirando cuantitativamente con las tecnologías actuales². Esto posibilita que los compuestos lleguen a las aguas superficiales, recurso utilizado para la obtención de agua potable. Como las plantas de tratamiento de aguas potables tampoco son capaces de retirar estos productos, se están comenzando a detectar, en concentraciones muy bajas, en el agua potable lo que puede generar riesgos para la salud pública en un futuro.

Entre los compuestos más destacados por su presencia en las aguas naturales⁴, se encuentran el ibuprofeno (IBP) y el ácido clofíbrico (CLF)⁵ potenciales disruptores endocrinos. El ibuprofeno o ácido 2-(4-isobutil fenil) propiónico (IBP), es el primero de los antiinflamatorios no esteroides (AINES) derivados del ácido propiónico que se comercializó en la mayoría de los países. Este es un medicamento ampliamente utilizado en todo el mundo habiendo sido detectado en numerosos estudios donde se habla de la existencia de concentraciones de 0,05 a 0,28 µg/L en aguas superficiales³. El ácido clofíbrico (CLF), un metabolito del clofibrato es utilizado para reducir, fundamentalmente, los niveles de lipoproteínas ricas en triglicéridos y elevar ligeramente los niveles de HDL- colesterol. Es un compuesto que se caracteriza por

su alta demanda social y su frecuente presencia en el medio ambiente.

La degradación de algunos contaminantes orgánicos puede llevarse a cabo mediante procesos de oxidación avanzada (POAs) entre los que se encuentran los tratamientos con ozono. Estos procesos tienen la capacidad de eliminar contaminantes hasta convertirlos en productos menos perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente acuático o incluso hasta su mineralización. Los POA se definen como procesos de tratamiento de aguas, que implican la generación de radicales hidroxilo (OH[•]). Este radical tiene una serie de propiedades que lo hacen muy útil en la oxidación de los compuestos contaminantes. Por un lado, su alto poder oxidante y, por otro, su baja selectividad, hacen que presente una alta actividad oxidativa frente a la mayoría de las especies orgánicas. Una de sus principales ventajas es que el tratamiento se lleva a cabo a presión y temperatura cercanas a las ambientales. Entre los POA uno de los más utilizados es el tratamiento con ozono para eliminar los contaminantes presentes en el agua. Comenzó a desarrollarse a finales de la década de los 70 para la desinfección de aguas, pero se ha demostrado, con el paso del tiempo, que se trata de una técnica eficiente para la eliminación de los contaminantes emergentes, entre ellos los productos farmacéuticos⁶. El ozono es producido al pasar una corriente de aire seco o de oxígeno a través de unos electrodos que generan una descarga eléctrica. La ozonización puede realizarse mediante reacción directa, el ozono está disponible como ozono molecular y reacciona con los compuestos orgánicos disueltos en agua, o mediante la reacción de estos compuestos orgánicos con radicales OH[•], generados a partir de la descomposición del ozono cuando se disuelve en agua (reacción indirecta). Su uso en el tratamiento de aguas está limitado por dos factores, su solubilidad y la cinética de sus reacciones que en algunos casos es rápida pero en otros es extremadamente lenta⁷. La solubilidad del ozono está altamente condicionada por variables como pH, temperatura, fuerza iónica y presencia de sustancias susceptibles de ser oxidadas en el medio. Se conoce que a valores de pH bajos o neutros las reacciones radicalarias del tratamiento con ozono son menores siendo la reacción predominante la directa. A pH 8-9 el ozono molecular y los radicales hidroxilos se encuentran en equilibrio. A estos valores de pH o

mediante la adición de peróxido de hidrógeno⁴, el ozono se descompone en oxidantes secundarios tales como OH⁻, HO₂⁻, HO₃⁻ y HO₄⁻, siendo el OH⁻ el más importante por su alto potencial oxidativo (2,8V).

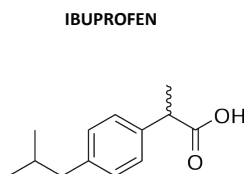
El propósito de este trabajo es evaluar la eliminación (degradación primaria y mineralización) de una mezcla de ibuprofeno y ácido clofíbrico empleando un generador de ozono tradicional y los obtenidos empleando un concentrador de oxígeno.

MATERIAL Y MÉTODOS

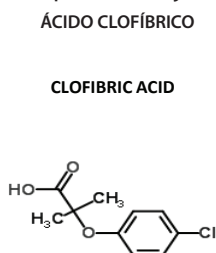
1. REACTIVOS

El ibuprofeno y el ácido clofíbrico (figura 1), en estado sólido, han sido suministrados por Sigma Life Science (Madrid, España) con una pureza superior al 97 %. El resto de los reactivos y disolventes utilizados han sido suministrados por la casa comercial Merck (Madrid, España).

Figura 1. Estructura química de los compuestos objeto de estudio



*Molecular mass: 206,26 g/mol
*Molecular formula: C₁₃H₁₈O₂



*Molecular mass: 214,5 g/mol
*Molecular formula: C₁₀H₁₁ClO₃

2. TRATAMIENTO DE OXIDACIÓN

Los ensayos se realizaron en una planta a escala piloto (figura 2) construida con materiales inertes y resistentes a la acción del ozono (policloruro de vinilo, vidrio y acero inoxidable).

Se ha utilizado un generador de ozono con dos unidades para la obtención del mismo: una primera basada en el aporte de aire ambiental seco (experimento I) con el que se consiguen concentraciones de ozono de 14 gN/m³ y una segunda empleando oxígeno concentrado como alimentación obtenido mediante tecnología de adsorción por presión (PSA) (experimento II) y en la que se logran concentraciones de ozono de 160 gN/m³. En ambos casos la generación de ozono se realiza mediante descarga en corona de alta frecuencia.

Figura 2. Planta piloto de ozonización



3. ENSAYOS

Se han realizado 2 tipos de ensayos. El experimento I, en los que la mezcla de ambos fármacos se ha sometido a un proceso de oxidación con ozono usando como alimentación al generador de ozono aire ambiental. El experimento II donde la mezcla es sometida a un tratamiento oxidativo usando oxígeno concentrado como alimentación al generador de ozono. Se ha partido de soluciones acuosas de 20 Litros de agua tipo MilliQ a la que se ajustaba el pH de trabajo (pH=9) con una solución de ácido sulfúrico e hidróxido sódico y su conductividad (200 μS/cm) con cloruro sódico. Las concentraciones de ambos fármacos en todos los ensayos fueron de 1mg/L y la temperatura de trabajo de 25 ± 2 °C.

4. TOMA DE MUESTRAS

Las muestras de agua para las determinaciones analíticas, (concentración de los compuestos, carbono orgánico disuelto e intermediatos), se han llevado a

cabo al principio y final de cada tratamiento. En algunos ensayos se han tomado también muestras a lo largo del proceso de oxidación. La toma de muestra inicial permite conocer la concentración real de partida de los fármacos en cada ensayo.

5. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

La concentración de ambos compuestos se ha obtenido a partir de la cuantificación de las áreas de los picos registrados en un cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) Bekman Coulter (Madrid, España), dotado de un detector UV a una longitud de onda de 220 nm y empleando una columna C18 (5 μ m, 15 x 0,46) Teknokroma (Barcelona, España). Las curvas de calibración tanto del IBP como del CLF han estado comprendidas en un rango de concentración de 1 a 100 ppm. Durante los ensayos se han controlado las variaciones de temperatura, conductividad y pH mediante sondas multiparamétricas. La determinación de carbono orgánico total (TOC) se ha realizado en un analizador de carbono orgánico total Shimadzu modelo TOC-5000. La identificación de los intermediatos se ha realizado mediante espectrometría de masas con un equipo UPLC-QTOF (SYNAPT G2) Waters.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. DEGRADACIÓN DEL IBUPROFENO Y EL ÁCIDO CLOFÍBRICO CON OZONO

En la figura 3 se muestran los porcentajes de eliminación de los dos productos farmacéuticos estudiados en el experimento I. Puede observarse como a medida que evoluciona el proceso de oxidación, aumenta el porcentaje de compuesto degradado y que para ambos compuestos, a los 10 minutos de tratamiento, se han conseguido degradaciones superiores al 90 %.

En la figura 4 se muestran los porcentajes de eliminación del IBP y CLF en el experimento II. Como en el caso anterior, a medida que transcurre el periodo de ensayo, aumenta el porcentaje de compuesto degradado. Sin embargo, mientras en el experimento I se necesitan 10 minutos para alcanzar porcentajes de degradación del 95 %, en el experimento II bastan 2,5 minutos para alcanzar degradaciones del 99 %. Se puede afirmar, por tanto, que con las condiciones del experimento II se consigue reducir el tiempo hidráulico de retención (THR) óptimo hasta en un 75 % con respecto a las del experimento I.

Para la mayoría de los productos farmacéuticos la degradación mediante el empleo de ozono es rápida presentando constantes cinéticas de segundo orden altas. Del análisis de estos resultados puede deducirse que en las condiciones ensayadas las degradaciones son rápidas, presentando altas constantes cinéticas de degradación

(Tabla 1) al igual que las que tienen muchos productos farmacéuticos con el ozono. También se puede observar un aumento considerable de las constantes cinéticas de degradación en los ensayos del experimento II.

Figura 3. Porcentaje de eliminación de los fármacos a diferentes tiempos de reacción en el Experimento I

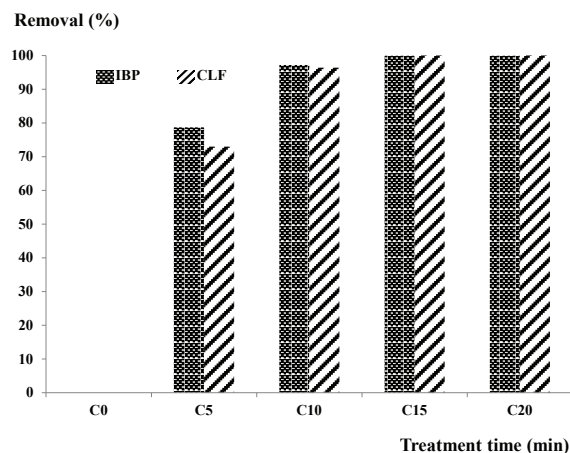


Figura 4. Porcentaje de eliminación de los fármacos a diferentes tiempos de reacción en el Experimento II

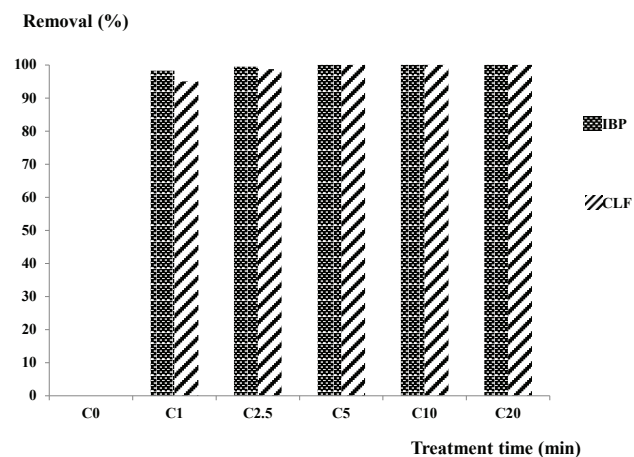


Tabla 1. Constantes cinéticas para la degradación del ibuprofeno y el ácido clofibrico durante los experimentos I y II

Compuesto	Tratamiento	K (min ⁻¹)	R ²
Ibuprofeno	Experimento I	1,791	0,994
	Experimento II	2,649	0,915
Ácido clofibrico	Experimento I	1,661	0,985
	Experimento II	2,191	0,957

2. MINERALIZACIÓN DE LOS FÁRMACOS CON OZONO

En la figura 5 se muestran la evolución del contenido de carbono orgánico total (COT) de los dos compuestos en las condiciones del experimento I. Se puede observar que prácticamente no hay variaciones apreciables a lo largo del proceso, lo que es indicativo de que la degradación tanto del IBP como del CLF es una oxidación primaria, en la que los compuestos se transforman en otras moléculas más simples sin llegar a la mineralización. Al no producirse esta, se han analizado, mediante espectrometría de masas, muestras a lo largo de todo el tratamiento de oxidación. Los resultados obtenidos muestran la presencia de los intermediatos hidroxí-ibuprofeno y 4-clorofenol en todos los tiempos estudiados (figura 6).

Figura 5. Mineralización (porcentaje y mg/l TOC) de los dos fármacos a diferentes tiempos de tratamiento en el experiment II

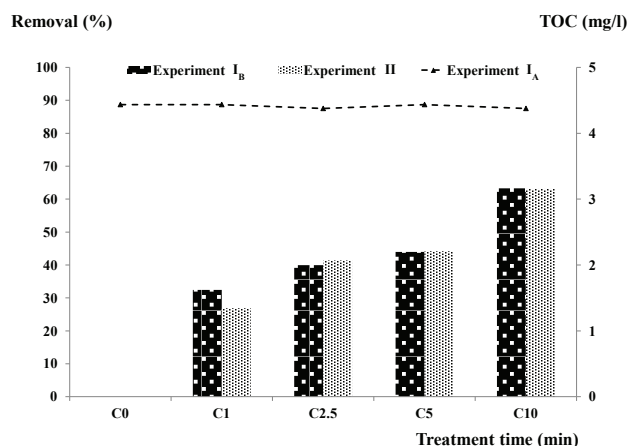
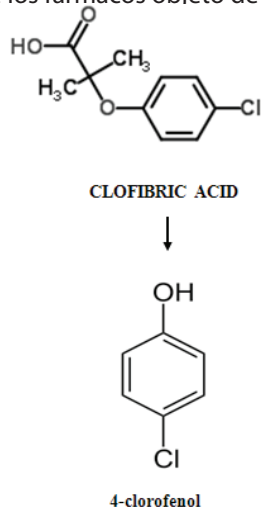


Figura 6. Intermediatos identificados en los tratamientos con ozono de los fármacos objeto de estudio



En la figura 5 se muestran asimismo los porcentajes de mineralización de los dos productos farmacéuticos estudiados en el experimento II. Se puede observar que a medida que evoluciona el proceso de oxidación, aumenta el porcentaje de compuesto mineralizado alcanzándose mineralizaciones superiores al 60 % a los 10 minutos de tratamiento.

CONCLUSIONES

Se han conseguido reducciones de hasta el 75 % para el tiempo hidráulico de retención en el experimento II respecto del experimento I, consiguiendo porcentajes de degradación de ambos compuestos (99 %) a los 2,5 minutos.

Las velocidades de degradación son más rápidas en el experimento II, que en los experimentos de tipo I.

Empleando la tecnología PSA para la concentración del oxígeno ambiental del experimento II se ha alcanzado una mineralización de ambos compuestos del 60 % aproximadamente a los 10 minutos de tratamiento.

REFERENCIAS

1. Kümmerer K. (Ed.), Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risk. Springer, Berlin, Germany 2001.
2. Ternes T. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 1998; 32:3245-60.
3. Daughton CG, Ternes TA. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.* 1999; 107:907-38.
4. Glen R. Boyda. 2003; 311(1-3):135-49.
5. Tixier C. et ál. *Environmental Science & Technology.* 2003; 37(6).
6. Huber MM, Göbel A, Joss A, Hermann N, et ál. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. *Environ. Sci. Technol.* 2005; 39:4290.
7. Gunten U. Ozonation of drinking water: Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 2003; 37:1443-67.