



DEGRADACIÓN DEL CONTAMINANTE EMERGENTE CITRATO DE SILDENAFIL UTILIZANDO OZONO Y RADIACIÓN UV Bono, Virginia, Demarchi, Lourdes

*Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química - CONICET - UNL
Directora: Lovato, María Eugenia*

Área: Ingeniería

Palabras claves: Sildenafil, contaminantes, ozonización.

INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes (pesticidas, fármacos, disruptores endócrinos, entre otros), presentes en efluentes de plantas de tratamiento de aguas, constituyen un tópico de creciente interés en el campo de la investigación asociada al tratamiento de efluentes, debido a que por sus propiedades refractarias no son eliminados por los métodos convencionales aplicados, pudiendo llegar a las aguas superficiales. Particularmente el Citrato de Sildenafil (Viagra®), debido a su uso cada vez más difundido, ha sido detectado en los efluentes de plantas de tratamiento de aguas a bajas concentraciones (Delgado Espinosa et al., 2016). Se han realizado estudios metabólicos del Sildenafil en diferentes animales y en humanos (Medana et al., 2011), identificándose tres metabolitos principales: des-metil sildenafil, des-etil sildenafil y sildenafil propil-oxido. Además se determinó que es capaz de inducir daños genéticos en peces, luego de 35 días de exposición (Rocco L, et al., 2012).

Por todo lo anterior, en este trabajo se estudia la aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) que combinan O_3 y radiación UV (la cual potencia el efecto oxidante del O_3), para degradar el contaminante emergente Citrato de Sildenafil, logrando la detección de intermediarios y productos de reacción, y posteriormente desarrollando expresiones cinéticas que permitan determinar las condiciones adecuadas de reacción para su aplicación a escala tecnológica.

OBJETIVOS

- Aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) que combinan O_3 y radiación UV, para degradar el contaminante emergente Citrato de Sildenafil.
- Desarrollo de técnicas analíticas para la detección y cuantificación del fármaco.
- Elaboración de un diseño de experimentos para estudiar el efecto de las variables de proceso en la degradación mencionada.

Título del proyecto: Tecnologías avanzadas de oxidación aplicadas al tratamiento de la contaminación ambiental, empleando radiación ultravioleta/visible y agentes oxidantes.

Instrumento: PICT

Año convocatoria: 2015

Organismo financiador: ANPCyT

Director: Alfano, Orlando

METODOLOGÍA

Desarrollo de experiencias

El diseño del experimento consistió en un conjunto de corridas experimentales de 60 minutos de duración cada una, caracterizadas por los parámetros concentración de O_3 a la entrada del reactor, concentración de la solución de contaminante a tratar y presencia o no de radiación UV. Estas variables se modificaron en cada corrida, de acuerdo a un diseño estadístico tipo Central Compuesto (obtenido mediante software).

Para el desarrollo de las experiencias se preparó un efluente sintético constituido por soluciones acuosas de Citrato de Sildenafil (CS). Al comienzo de cada experiencia se colocó la solución

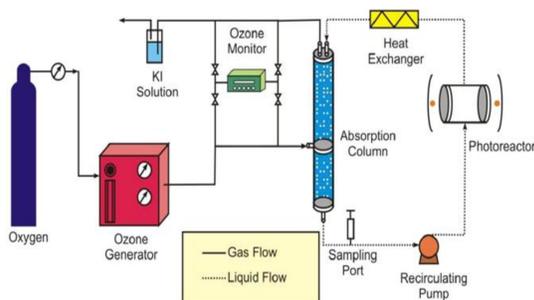


Figura 1: Sistema de trabajo

en un sistema (Figura 1) constituido por un reactor columna en el que se burbujó el O_3 (fase líquida operando en forma discontinua y fase gaseosa continua). Para cuantificar el avance de la reacción se tomaron muestras en intervalos específicos de tiempo.

Las muestras se analizaron mediante cromatografía líquida (High Performance Liquid Chromatography Waters) para cuantificación directa del fármaco y también se determinó el Carbono Total Orgánico presente mediante equipamiento TOC Analyzer.

Resultados y discusión

Se informan los resultados obtenidos en forma de gráficas; por un lado concentración de SC frente al tiempo de reacción para diferentes concentraciones iniciales del fármaco (Figura 2) y por otro lado concentración de carbono orgánico total frente al tiempo de reacción (Figura 3).

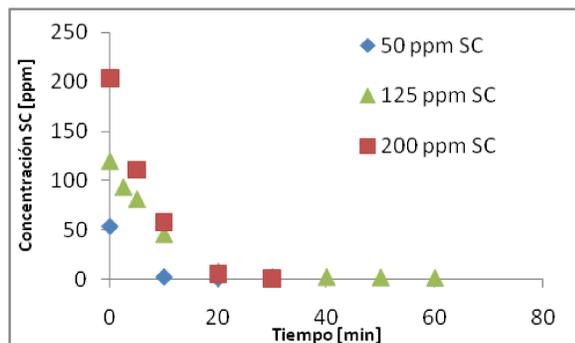


Figura 2: Concentración de SC frente a tiempo de reacción - Concentración de O_3 : 35 g/Nm³

Se puede observar que en algunas de estas experiencias la concentración del compuesto de interés se volvió indetectable antes de que se cumpla el tiempo estipulado (60 minutos). Esto es de utilidad al momento de programar experiencias futuras, para modificar los tiempos de toma de muestra. Según esta información, si bien se logró una gran disminución de la concentración inicial de SC, a partir de la información brindada por el análisis cromatográfico, la disminución de TOC no es tan marcada, indicando la presencia y persistencia de intermediarios y productos de reacción.

Teniendo en cuenta lo obtenido se desarrolló una experiencia en la que se aplicó O_3 en combinación con radiación UV. Los datos obtenidos se ilustran en las Figuras 4 y 5. Puede apreciarse que la combinación O_3 /UV mejora significativamente el proceso, disminuyendo el tiempo de reacción necesario para lograr la degradación completa del fármaco; esto se puede ver comparando los datos de la experiencia realizada únicamente con O_3 (Figura 2, 50 ppm) en la que se logra la degradación completa luego de más de 20 minutos de reacción y los de la Figura 4, en la que finaliza la degradación en menos de 10 minutos de reacción. A su vez

ocurre lo mismo si se analiza la mineralización de la solución. Comparando la Figura 3 (para 50 ppm de SC) con la Figura 5 se puede apreciar que en la segunda, la caída del TOC es mayor para el mismo tiempo de reacción (concretamente un 13% de disminución de TOC con O₃ y un 43% con O₃/UV).

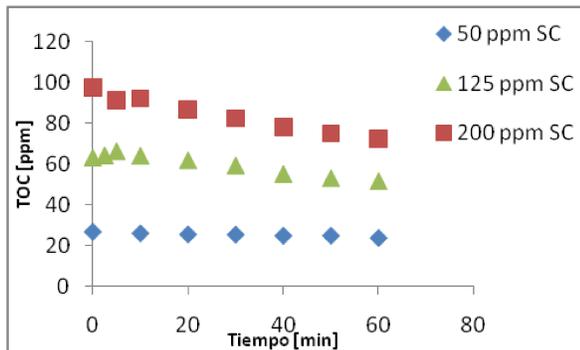


Figura 3: TOC frente a Tiempo de reacción - Concentración inicial de O₃: 35 g/Nm³

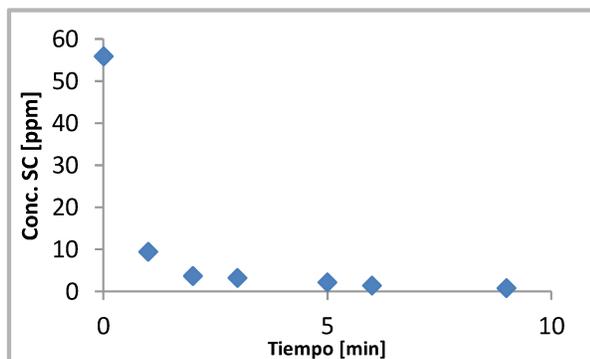


Figura 4: Concentración de SC frente a Tiempo de reacción - Concentración inicial de O₃: 35 g/Nm³ - Concentración inicial SC: 50 ppm

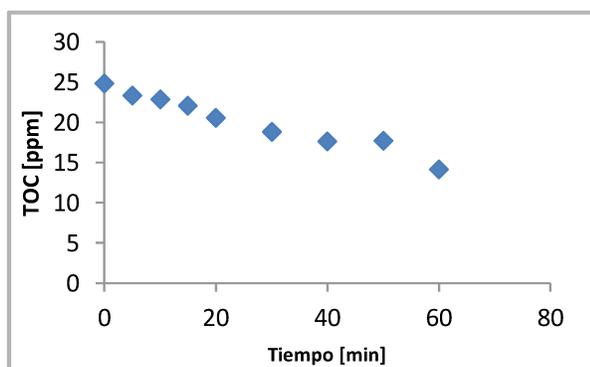


Figura 5: TOC frente a Tiempo de reacción - Concentración inicial de O₃: 35 g/Nm³ - Concentración inicial SC: 50 ppm

para el mismo tiempo de reacción (concretamente un 13% de disminución de TOC con O₃ y un 43% con O₃/UV).

Estudio de la cinética de la reacción

Con la información obtenida experimentalmente es posible proponer una expresión para la velocidad de reacción del SC con el O₃.

Trabajando con la fase líquida que opera en condiciones de recirculación (batch) y proponiendo que la cinética sigue una ecuación de segundo orden global, el cambio de concentración de SC en el tiempo queda representado por:

$$\frac{d[SC]}{dt} = -k[SC][O_3] \quad (1)$$

Donde: [SC] y [O₃] son las concentraciones de SC y O₃ en fase líquida respectivamente y k es la constante de velocidad de reacción. Asumiendo que la concentración de O₃ disuelto se mantiene constante a lo largo de todas las corridas experimentales, se puede reescribir:

$$\frac{d[SC]}{dt} = -k_{global}[SC] \quad (2)$$

Integrando y linealizando:

$$\ln \frac{[SC]}{[SC^0]} = -k_{global}t \quad (3)$$

Para experiencias con diferente concentración inicial de O₃ se graficó el primer miembro de la ecuación 3 frente al tiempo y se obtuvo una recta, con lo cual puede decirse que la reacción responde a una cinética de pseudo primer orden. La pendiente de la recta obtenida es el valor de k_{global}, siendo este: 0.396 [L mol⁻¹ min⁻¹].

CONCLUSIONES

La aplicación de procesos avanzados de oxidación basados en el uso de ozono (O_3 y O_3/UV) a soluciones del contaminante emergente Citrato de Sildenafil permitió una alta degradación del mismo (información obtenida a partir de análisis cromatográfico), aunque a partir del análisis de TOC se determinó que la mineralización resulta incompleta, debido a la presencia de intermediarios y productos de reacción. La combinación de O_3 con radiación UV demostró ser una técnica mucho más eficiente en la disminución de los valores de carbono orgánico en la solución tratada.

Finalmente se hizo un estudio de la cinética de la reacción de SC con O_3 lo cual será de utilidad al momento de analizar las condiciones de operación a escala tecnológica de este procedimiento.

BIBLIOGRAFÍA

Delgado Espinosa, Nasly Yanid; Capparelli, Alberto Luis; Marino, Damian Jose Gabriel; Navarro, Agustín F.; Peñuela Mesa, Gustavo Antonio; et al. (2016). *Adsorption of pharmaceuticals and personal care products on granular activated carbon*. JSEMAT, 6, 4, 1-18.

Medana C, Calza P, Giancotti V, Dal Bello F, Pasello E, Montana M, Baiocchi C. (2011). *Horse metabolism and the photocatalytic process as a tool to identify metabolic products formed from dopant substances: the case of sildenafil*. Drug Test Anal. 3(10), 724-34.

Rocco L, et al. (2012). *Genotoxic effects in fish induced by pharmacological agents present in the sewage of some Italian water-treatment plants*. Environ Toxicol. 27(1), 18-25.