

Estudio respirométrico de la biodegradación de Diclofenaco¹

Respirometric study of Diclofenac biodegradation

Estudo respirométrico da biodegradação de Diclofenaco

J.C. Rubiano, M.P. Perdomo y L. Pramparo

Recibido: octubre 29 de 2015 - Aceptado: enero 13 de 2017

Resumen— Los contaminantes pseudo-persistentes presentes en aguas residuales, como los compuestos farmacéuticos, generan la necesidad de estudiar diferentes métodos que sean capaces de degradar dichos contaminantes para reducir su concentración en las fuentes hídricas y en las plantas de tratamiento, ya que podrían producir algunos inconvenientes en las mismas. En este estudio, se lleva a cabo el análisis de la degradación biológica de un antiinflamatorio no-esteroideo, diclofenaco, utilizando técnicas respirométricas. Se realizaron diferentes ensayos en modo batch utilizando un respirómetro tipo LFS (liquid-flowstatic), con lodos activados provenientes de una planta local de tratamiento de aguas residuales, para determinar la biodegradación aerobia del diclofenaco. La concentración inicial de diclofenaco estuvo en el rango de 5-100 mg/L. La degradación fue analizada mediante ensayos de DQO y medidas de OD. El perfil de consumo de OD fue obtenido para todas las muestras. Se obtuvieron remociones cercanas al 50% después de 285 min de reacción. Sin embargo, la degradación biológica aumentó hasta cerca del 80% de remoción del contaminante cuando el tiempo de reacción fue incrementado a 24hs.

Con los resultados obtenidos se pudo establecer que los lodos activados utilizados son capaces de consumir este tipo de contaminante, sin embargo el tiempo de reacción es elevado y, en la mayoría de los casos, superior al requerido en las plantas de tratamiento.

Palabras clave— compuestos farmacéuticos, degradación biológica, diclofenaco, respirometría, aguas residuales.

Abstract— Pseudo-persistent contaminants in wastewater, as pharmaceutical compounds, create a need to study different methods capable to degrade these contaminants in order to reduce its concentration in water sources and treatment plants, since they could generate some problems therein. The biological treatment is often the main treatment in these WWTP. In this study, the analysis of the biological degradation of a non-steroidal anti-inflammatory, as diclofenac, was carried out using respirometric techniques. Different batch experiments were carried out in a respirometer LFS (liquid-flowstatic) type, with activated sludge from a local WWTP to determine the aerobic biodegradation of diclofenac. The initial concentration of diclofenac was in the range 5-100 mg/L. The degradation was analyzed by COD and OD measurements. The profile of OD consumption was obtained for all samples. Removals of 50% were obtained after 285 min of reaction. However, the aerobic degradation increased until 80% of pollutant removal after 24 hours of analysis.

It was observed that the activated sludge was able to consume the pollutant, however the reaction times were very long considering the requirements of the WWTP.

Keywords— biological degradation, diclofenac, pharmaceutical compounds, respirometry, wastewater.

Resumo— Os contaminantes pseudo-persistentes, como os compostos farmacêuticos, presentes nas águas residuais geram a necessidade de estudar diferentes métodos que sejam capazes de degradar tais contaminantes para reduzir sua concentração nas fontes hídricas e nas plataformas de tratamento, já que poderiam produzir alguns inconvenientes para elas. Neste estudo, se realiza a análise da degradação biológica de um anti-inflamatório não-esteroide, diclofenaco, utilizando técnicas respirométricas. Foram realizados diferentes ensaios em modo batch utilizando um respirómetro tipo LFS (liquid-flowstatic), com lodos ativados procedentes de uma plataforma local de tratamento de águas residuais, para determinar a

¹Producto derivado del proyecto de investigación "ING-1549 vigencia 2014, Diseño y montaje de un respirómetro automatizado para análisis de toxicidad y biodegradabilidad en lodos activados". Presentado por el Grupo de Investigación Tratamiento de Agua de la Universidad Militar Nueva Granada.

J.C. Rubiano Estudiante en el Programa de Ingeniería Civil, de la Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá (Colombia), email: u1101254@unimilitar.edu.co.

M.P. Perdomo Estudiante en el Programa de Ingeniería Civil, de la Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá Colombia), email: u1101244@unimilitar.edu.co.

L. Pramparo Docente Tiempo Completo en el Programa de Ingeniería Civil, de la Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá (Colombia), email: laura.pramparo@unimilitar.edu.co.

biodegradação aeróbia do diclofenaco. A concentração inicial de diclofenaco esteve na faixa de 5-100 mg/L. A degradação foi analisada através de ensaios de DQO e medidas de OD. O perfil de consumo de OD foi obtido para todas as amostras. Se obtiveram remoções aproximadas a 50% depois de 285 min de reação. Entretanto, a degradação biológica aumentou até aproximadamente 80% de remoção do contaminante quando o tempo de reação foi incrementado a 24hs. Com os resultados obtidos foi estabelecido que os lodos ativados utilizados são capazes de consumir este tipo de contaminante, entretanto o tempo de reação é elevado e, na maioria dos casos, superior ao requerido nas plataformas de tratamento.

Palavras chave— compostos farmacêuticos, degradação biológica, diclofenaco, respirometria, águas residuais

I. NOMENCLATURA

DCF Diclofenaco
 DQO/COD Demanda Química de Oxígeno / Chemical Oxygen Demand
 LFS Liquid-flow static
 OD Oxígeno Disuelto
 PPCP Productos Farmacéuticos y de higiene personal / Pharmaceuticals and Personal Care Products
 PTAR / WWTP Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
 SST Sólidos Suspendidos Totales
 SSV Sólidos Suspendidos Volátiles
 UV Ultravioleta

II. INTRODUCCIÓN

EN los últimos años, la presencia de productos farmacéuticos y de higiene personal (PPCP) en las fuentes hídricas se ha convertido en uno de los problemas ambientales más urgentes. Tales productos farmacéuticos son liberados principalmente a través de las aguas residuales urbanas y pueden extenderse a través del ciclo del agua, llegando incluso a aguas potables, debido a su carácter hidrofílico y a la ineficiente eliminación de éstos en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) [1]. Como resultado de esto, numerosos productos farmacéuticos han sido detectados en aguas superficiales y subterráneas, en concentraciones que van desde ng/L a varios mg/L [2-5].

Los productos farmacéuticos en el medio ambiente pueden afectar potencialmente las formas de vida acuática y producir cambios que amenazan la sostenibilidad de la biosfera. La creciente presencia de estos productos químicos en el ambiente puede generar no sólo efectos en las especies acuáticas, sino también, podría suponer un riesgo para la salud humana [6]. Este problema toma más relevancia al comprender que su producción en todo el mundo aumentará, debido al desarrollo de sistemas de atención de salud y al aumento de la esperanza de vida en los países industriales. Por tal motivo se hace necesario evaluar los efectos de los fármacos en el medio ambiente [4].

El tratamiento biológico de aguas residuales es uno de los procesos biotecnológicos más importantes, en el cual el rol de los microorganismos es clave para la eliminación de contaminantes. Sin embargo, las plantas biológicas de

tratamiento de aguas residuales son principalmente diseñadas para la remoción de sustancias orgánicas fácilmente degradables. Algunos estudios han demostrado que ciertos compuestos farmacéuticos son eficientemente eliminados (ibuprofeno, naproxeno y ketoprofeno), mientras que otros son resistentes a la biodegradación como el diclofenaco y el ácido clofibrico [2,7,8].

Las sustancias más estudiadas han sido los compuestos analgésicos y anti-inflamatorios (principalmente ácido salicílico, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno y diclofenaco), seguidos de los medicamentos psiquiátricos (en particular carbamazepina) y reguladores de lípidos (principalmente ácido clofibrico y gemfibrozilo). De ahí la importancia de estudiar otros compuestos farmacéuticos para determinar su influencia y eliminación [9].

El diclofenaco (DCF) es un fármaco no esteroide anti-inflamatorio que se vende en muchos países en altas cantidades anuales [10]. DCF tiene una alta persistencia en el medio ambiente y se encuentra en concentraciones de hasta varios $\mu\text{g/L}$ en las aguas residuales y aguas superficiales [2]. El DCF tiene una pobre velocidad de biodegradación, alcanzando porcentajes de remoción cercanos al 80% bajo determinadas condiciones [11-13].

En la actualidad existen pocas referencias sobre la degradación aerobia de este tipo de compuestos. Es por ello, que se hace necesaria la aplicación de técnicas que permitan el estudio de la degradación y el posible efecto que podrían tener dichos contaminantes en los procesos de tratamiento convencionales de aguas.

Las técnicas respirométricas, por mucho tiempo, han sido reconocidas como una base valiosa para controlar el proceso de lodos activados. La respirometría es una técnica que se basa en la medición del consumo de oxígeno disuelto (OD) por parte de los microorganismos, como consecuencia de la degradación de un sustrato orgánico que es transformado a CO_2 y agua.

Es por ello que el objetivo de este trabajo es utilizar la técnica de respirometría para establecer si es posible la biodegradabilidad aerobia del diclofenaco utilizando lodos activados provenientes de una planta de tratamiento de aguas residuales domésticas y determinar el efecto tóxico y/o inhibitorio del DCF en los lodos estudiados.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Respirometría

Se realizaron pruebas respirométricas para la evaluación de la degradación aerobia del Diclofenaco. El respirómetro utilizado para tal fin fue uno de tipo LFS (liquid-flow-static), cuyo esquema se puede ver en la Figura 1. El recipiente con capacidad de 1 L se agitó magnéticamente y se aseguró un flujo de aire constante. De igual forma, el respirómetro estaba dotado con sensores de pH y oxígeno disuelto (OD), además de un medidor de flujo que se conectan a un computador. Los datos recibidos por el PC fueron procesados a través de un programa desarrollado en LabView. Las mediciones de respirometría se llevaron a cabo a una temperatura constante de $25,0 \pm 0,5$ °C y el pH se mantuvo aproximadamente en $7,0 \pm 0,5$.

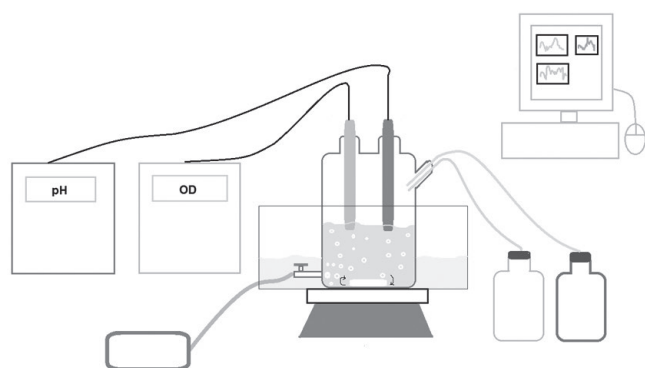


Fig. 1. Respirómetro tipo LFS

B. Lodos Activados

Los lodos activados que se utilizaron en este estudio fueron tomados de la planta de tratamiento de aguas residuales del Campus de la Universidad Militar Nueva Granada ubicada en el municipio de Cajicá (Cundinamarca).

Se realizaron tres (3) tomas de muestras. Las dos primeras se usaron como pruebas para lograr estabilizar los lodos y la tercera fue con la que se realizaron los ensayos pertinentes. A las muestras de lodos se les analizaron parámetros como pH, oxígeno disuelto (OD), demanda química de oxígeno (DQO), absorbancia (UV), Sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV). Todos los ensayos se realizaron por duplicado y los resultados obtenidos fueron el promedio de los datos previos.

Se utilizó un reactor Airlift de vidrio con un volumen de trabajo de 2 L para mantener los lodos que pretendían ser estudiados, el diámetro interno del reactor era de 44.4 mm y contaba con una altura de 870 mm. El aire comprimido fue suministrado por la parte inferior del reactor.

El alimento se suministraba por medio de una bomba peristáltica de marca Masterflex L/S con un rango de flujo de 0,6 a 3400 mL/min, la cual trabajó con un tiempo de retención hidráulico de 12 h.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

C. Mediciones de DQO

Las concentraciones de diclofenaco evaluadas fueron 5, 10, 15, 20, 30, 50 y 100 mg/L. Para realizar el seguimiento de la eliminación de diclofenaco se realizaron mediciones de DQO durante un intervalo de tiempo de aproximadamente 320 minutos. El valor de DQO inicial, antes de agregar el contaminante en el respirómetro, también fue medido en cada ensayo. En la Figura 2 se puede observar la variación en el tiempo en términos de DQO. La demanda química de oxígeno tiende a disminuir con el paso del tiempo debido al proceso de degradación del compuesto por parte de los microorganismos presentes en el lodo activado.

Para una concentración de 100 mg/L, se observa un comportamiento oscilatorio de la DQO, lo cual permite inferir que para altas concentraciones de contaminante se dificulta la remoción del compuesto.

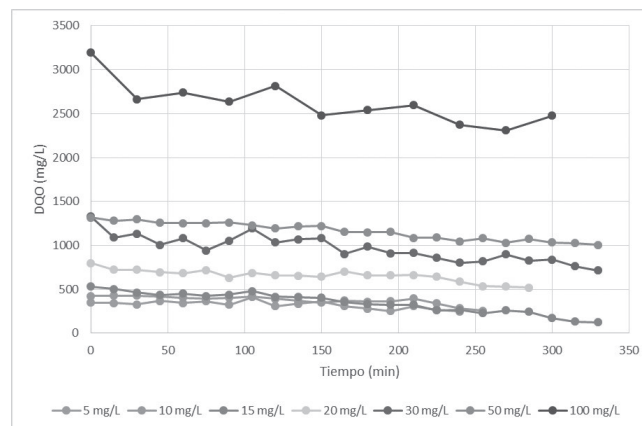


Fig. 2. Curvas de DQO en función del tiempo para diferentes concentraciones iniciales de Diclofenaco

Pasadas las 24 horas, los valores de DQO lograron llegar a valores similares a los iniciales, para concentraciones de 10, 15 y 20 mg/L, lo cual indica que todo el diclofenaco ha sido consumido.

D. Comportamiento del Oxígeno Disuelto

Debido a que el equipo de respirometría posee un sensor de Oxígeno Disuelto, se realizó un seguimiento del mismo a través del tiempo para observar el comportamiento de la concentración de OD durante la degradación del compuesto. La concentración de oxígeno disuelto varía con el tiempo, debido a los procesos de asimilación y degradación del diclofenaco por parte de los microorganismos.

En general, la tendencia de la concentración de oxígeno disuelto dentro del respirómetro es a la baja mientras los microorganismos logran degradar el DFC. Luego de este periodo, la concentración comienza a aumentar nuevamente hasta obtener el valor de OD inicial. Este comportamiento se logra observar claramente en la Figura 3, en la cual se muestra la curva de concentración de oxígeno disuelto para una concentración inicial de diclofenaco de 15 mg/L.

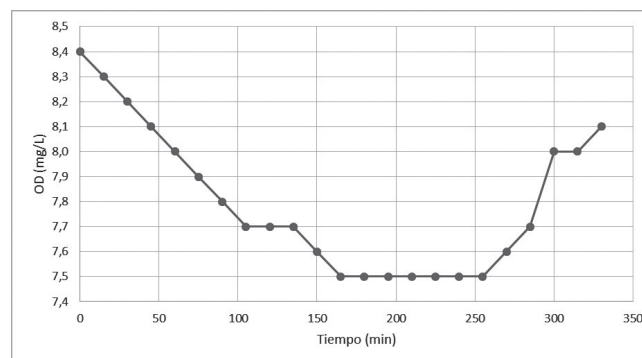


Fig. 3. Curva OD para una concentración de 15 mg/L de DFC

E. Porcentaje de remoción

El porcentaje de remoción depende de la concentración inicial de diclofenaco adicionado. De acuerdo a la Tabla 1,

se puede observar que para concentraciones de 10 y 15 mg/L de diclofenaco el porcentaje de remoción, en un tiempo de 285 minutos, fue de 57,29 % y 54,13% respectivamente. Estos valores representan los puntos más altos en eficiencia de remoción, para este periodo de tiempo, es decir, a dichas concentraciones el lodo es capaz de eliminar el contaminante con mejor eficiencia.

Cabe resaltar que para una concentración de 20 mg/L la eficiencia de remoción en 285 minutos es considerablemente baja con respecto a la de una concentración de 15 mg/L en el mismo tiempo, pero si se comparan dichos porcentajes pasadas 24 horas, los resultados son similares, por lo que se puede deducir que cuando se utilizan concentraciones iniciales altas de diclofenaco, es necesario un mayor tiempo de reacción para obtener valores de remoción similares.

TABLA I
PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE DICLOFENACO PARA DIFERENTES
CONCENTRACIONES A LOS 285 MIN Y 24 H.

Concentración Diclofenaco [mg/L]	Porcentaje remoción en 285 minutos	Porcentaje remoción en 24 horas
5	28,72	31,6
10	57,29	64,82
15	54,13	83,49
20	35,04	82,73
30	37,74	54,09
50	18,43	-

De igual forma, se puede observar que para concentraciones altas, 50 mg/L, resulta difícil la remoción de DFC por parte de los microorganismos. Esto puede deberse al efecto tóxico o inhibidor que puede tener este tipo de contaminante sobre los microorganismos presentes en el lodo activado.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se obtuvieron buenos porcentajes de remoción del contaminante para concentraciones iniciales de diclofenaco de 10, 15, 20 y 30 mg/L.

El diclofenaco causa inhibición en el consumo de oxígeno por parte de los lodos activados y a la vez puede servir como alimento para los microorganismos.

Para mejores resultados en futuros ensayos se puede realizar un proceso de adaptación de los lodos, alimentándolos por un periodo de tiempo únicamente con DFC.

Debido a que frecuentemente los lodos activados son el principal componente en una planta de tratamiento, hay que prestar especial atención a la presencia de diclofenaco en las fuentes de agua debido al efecto tóxico e inhibitorio que tiene este compuesto sobre los microorganismos presentes en los lodos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Militar Nueva Granada por la financiación obtenida mediante el proyecto

ING-1549, vigencia 2014, para el desarrollo del presente trabajo. Asimismo muestran su gratitud al personal del laboratorio de Calidad de aguas y Saneamiento ambiental por el soporte técnico ofrecido.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kosma, C., Lambropoulou, D., & Albanis, T. (2014). Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment* 466-467, 421-438.
- [2] Ashton, D., Hilton, M., & Thomas, K. (2004). Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the Total Environment* 333(1), 167-184.
- [3] Gómez, M.J., Martínez Bueno, M.J., Lacorte, S., Fernández-Alba, A.R., Agüera, A. (2007). Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere* 66(6), 993-1002.
- [4] Kraigher, B., Kosjek, T., Heath, E., Kompore, B., & Mandic-Mulec, I. (2008). Influence of pharmaceutical residues on the structure of activated sludge bacterial communities in wastewater treatment bioreactors. *Water Research* 42(17), 4578-4588.
- [5] Carballa, M., Omil, F., Ternes, T., Lema J.M. (2007). Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Research* 41, 2139-2150.
- [6] Christensen, F.M. (1998). Pharmaceuticals in the environment—a human risk? *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 28(3), 212-221.
- [7] Quintana, J.B., Weiss, S., Reemtsma, T. (2005). Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water Research* 39(12), 2654-2664.
- [8] Kosjek, T., Heath, E., Petrovic, M., Barceló, D. (2007). Mass spectrometry for identifying pharmaceutical biotransformation products in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26(11), 1076-1085.
- [9] Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., Al Aukidy, M., & Zambello, E. (2013). Removal of selected pharmaceuticals from domestic wastewater in an activated sludge system followed by a horizontal subsurface flow bed — Analysis of their respective contributions. *Science of the Total Environment* 454-455, 411-425.
- [10] Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in. *Toxicology Letters* 131(1-2), 5-17.
- [11] Basnyat, P. (2011). Evaluation of toxicity of pharmaceuticals to the activated sludge treatment plant. Master of Science thesis. Tampare University of Technology, 72.
- [12] Zhang, Y., Geiben, S-Uwe y Gal, C (2008) Carbamazepine and Diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* 23, 1151-1161.
- [13] Vieno, N., Sillanpää, M. (2014). Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant — A review. *Environment International* 69, 28-39.



Julio Cesar Rubiano Godoy. Nació en la ciudad de Florencia, Caquetá (Colombia), a los 18 días del mes de agosto de 1992, realizó sus estudios primarios en la Escuela Anexa A la Normal, y sus estudios secundarios en la corporación educativa Jean Piaget ambas instituciones de la ciudad de Florencia, Caquetá, Colombia. Estudió en la Universidad Militar Nueva Granada ubicada en Bogotá D.C. en donde obtuvo el título de ingeniero civil a los 16 días del mes de marzo de 2015.

Ejerció profesionalmente en la Unión Temporal Vivienda Solita, en donde trabajo como INGENIERO RESIDENTE, para un proyecto de construcción de viviendas de interés social en el municipio de Solita, Caquetá.



María del Pilar Perdomo. Nacida en Neiva-Huila (Colombia) el 17 de junio de 1992. Cursó la educación primaria y básica secundaria en el Colegio María Auxiliadora (Neiva), recibiendo el título de bachiller académico con énfasis en gestión empresarial en el año 2009. Durante los 5 años siguientes estudió en la Universidad Militar Nueva Granada de Bogotá D.C, para finalmente obtener el Título de Ingeniero civil el 16 de marzo del 2015.

Trabajó para la empresa huilense Corporación para el aprovechamiento sostenible de los recursos naturales y el desarrollo social CORANDES como AUXILIAR DE INGENIERÍA. De igual manera hizo parte de la empresa Quality Fish S.A.S en donde se desempeñó como INGENIERA RESIDENTE. Actualmente se encuentra trabajando con la Federación Nacional de Paneleros FEDEPANELA realizando labores de SUPERVISION TECNICA en el municipio de Caparrapi- Cundinamarca (Colombia).



Laura Mariela Pramparo. Nacida en Río Cuarto (Argentina), se graduó de Ingeniera Química en la Universidad Nacional de Río Cuarto (Argentina) en 2001. Obtuvo el Diploma de estudios avanzados (DEA) en la Universitat Rovira i Virgili (España) en el año 2005 y su posterior doctorado en Ingeniería Química y de Procesos en la Universitat Rovira i Virgili en 2008.

Trabajó como BECARIA DE INVESTIGACIÓN en la Universidad Nacional de Río Cuarto y en la Universitat Rovira i Virgili.

Fue INVESTIGADOR VISITANTE en la Universite de Nantes (Francia) entre 2005 y 2006 y en la University of Windsor (Canadá) en el año 2007. Se desempeñó como INVESTIGADOR POSTDOCTORAL en la Universitat Rovira i Virgili (España) en 2009 y como INVESTIGADOR POSTDOCTORAL en la Universitat Autònoma de Barcelona (España) en 2010. Desde el año 2012 se desempeña como DOCENTE INVESTIGADOR en la Universidad Militar Nueva Granada (Colombia). Actualmente es la VICEDECANA de la Facultad de Ingeniería de dicha Universidad, la cual se ubica en la Cra 11#101-80 de la ciudad de Bogotá.