

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ANTICONCEPTIVOS ORALES EN MEDIO ACUOSO

Rubén Gutiérrez Hernández¹
Rocío Alejandra González de los Santos²
*Hugo Alejandro Nájera Aguilar²

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF ORAL CONTRACEPTIVES IN AQUEOUS MEDIUM

Recibido el 2 de septiembre de 2013; Aceptado el 12 de junio de 2014

Abstract

Because of the risk that emerging contaminants pose to both human health and the environment, various treatments have been evaluated to achieve degradation. Advanced Oxidation Processes, including anodic oxidation represent a technically feasible and valuable for the treatment of these contaminants alternative. Preliminary results from the anodic oxidation of an oral contraceptive (ethinylestradiol - gestodene) are presented herein . The tests were carried out in an electrochemical cell not divided 50 mL reaction volume. As anode and cathode electrodes of boron-doped diamond, parallel arranged two cm apart were used. The efficiency of the anodic oxidation was evaluated under different values of current intensity and concentration of supporting electrolyte (Na₂SO₄). The tests were carried out according to a 3x3 factorial design. The levels of the first factor, current, were 100, 200 and 300 mA. The three levels of the second factor, supporting electrolyte concentration, were 0.02, 0.05 and 0.1 M. The variance analysis allowed us to observe that the efficiency of the system was controlled by the current intensity ($p < 0.001$). The electrolyte concentration showed no significant difference ($p = 0.85$) nor interaction occurred between the two factors evaluated ($p = 0.272$). Under the best conditions found (200 mA induced current and 0.02 M Na₂SO₄), maximum removal of 89.9% of initial COD concentration of 700 mg L⁻¹ was achieved. The results presented to the anodic oxidation as a technically viable approach to treatment of oral contraceptives (mixture of estrogens) such as ethinylestradiol, gestodene alternative mixture.

Keywords: Emerging Contaminants, Degradation of oral contraceptives, estrogens, process electrochemical advanced oxidation.

¹ Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Tapachula, Tapachula, México

² Escuela de Ingeniería Ambiental, Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas, Tuxtla Gutiérrez, México.

*Autor correspondiente: Coordinación de Ingeniería Ambiental, Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas. Libramiento Norte Pte. No. 1150. Col. Lajas Maciel, C.P. XXX. Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México. Código postal 29000. México. Email: hugo.najera@unicach.mx.

Resumen

Debido al riesgo que los contaminantes emergentes representan tanto a la salud humana como al ambiente, se han evaluado diversos tratamientos para lograr su degradación. Los Procesos Avanzados de Oxidación, la oxidación anódica entre ellos, representan una alternativa técnicamente viable y valiosa para el tratamiento de estos contaminantes. En el presente documento se presentan los resultados preliminares obtenidos en la oxidación anódica de un anticonceptivo oral (etinilestradiol-gestodeno). Las pruebas se llevaron a cabo en una celda electroquímica no dividida de 50 mL de volumen de reacción. Como ánodo y cátodo se utilizaron electrodos de diamante dopado con boro, dispuestos de manera paralela con dos cm de separación. La eficiencia de la oxidación anódica fue evaluada bajo diferentes valores de intensidad de corriente y de concentraciones del electrolito soporte (Na_2SO_4). Las pruebas se desarrollaron de acuerdo a un diseño factorial de 3x3. Los niveles del primer factor, intensidad de corriente, fueron 100, 200 y 300 mA. Los tres niveles del segundo factor, concentración del electrolito soporte, fueron 0.02, 0.05 y 0.1 M. El análisis de varianza permitió observar que la eficiencia del sistema fue controlado por la intensidad de corriente ($p < 0.001$). La concentración del electrolito no presentó diferencia significativa ($p = 0.85$), tampoco se presentó interacción entre los dos factores evaluados ($p = 0.272$). Bajo las mejores condiciones encontradas (200 mA de corriente inducida y 0.02 M de Na_2SO_4), se logró una remoción máxima de 89.9 % de una concentración inicial de DQO de 700 mg L^{-1} . Los resultados obtenidos presentan a la oxidación anódica como una alternativa técnicamente viable para el tratamiento de anticonceptivos orales (mezcla de estrógenos), como la mezcla etinilestradiol-gestodeno.

Palabras clave: Contaminantes emergentes, Degradación de anticonceptivos orales, Estrógenos, Proceso electroquímico de oxidación avanzada.

Introducción

La elevada concentración poblacional y los altos niveles de consumo de productos farmacéuticos han aumentado la cantidad de contaminantes emergentes que se encuentran presentes en el ambiente. Esto representa un riesgo notable debido a los efectos potencialmente adversos que los residuos farmacéuticos pueden generar a la salud humana y a cualquier otro organismo vivo. Durante mucho tiempo, la comunidad científica centró sus esfuerzos en el estudio de los contaminantes químicos clásicos. Sin embargo, en años recientes, con los avances científicos y tecnológicos, se han desarrollado nuevos métodos de análisis de mayor sensibilidad, con los cuales ha sido posible la detección de un gran número de moléculas presentes en el ambiente, denominadas de manera general como contaminantes emergentes. Barceló (2000) definió a los contaminantes emergentes como contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales, y cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva pero sí la preocupación por sus posibles consecuencias.

Dentro de los contaminantes emergentes de origen farmacéutico que han sido identificados en el ambiente se encuentran los analgésicos/anti-inflamatorios, como el diclofenaco, naproxeno y quetorolaco; los antiepilépticos, antibióticos como la amoxicilina y el sulfametoxazol, los β -bloqueantes como el metoprolol y los anticonceptivos hormonales (AH), como el estradiol, etinilestradiol y gestodeno.

Dentro de los efectos vinculados con la presencia con estas hormonas esteroideas en el ambiente se puede mencionar la disminución de la tasa de nacimiento de ciertas especies de aves (Belgiorno *et al.*, 2007), así como también se ha observado masculinización de hembras y el feminismo de machos de algunas especies de peces y moluscos (Brian *et al.*, 2007; Caldwell *et al.*, 2008). Estos efectos se han observado inclusive cuando las concentraciones de las moléculas se encuentran en muy bajas concentraciones, en el rango de mg L^{-1} y ng L^{-1} (Liu *et al.*, 2011).

Debido al evidente riesgo que los AH generan, se han evaluado diversas tecnologías que ayuden a disminuir la concentración de este tipo de moléculas en el ambiente. Los Procesos Avanzados de Oxidación, entre ellos la oxidación anódica, representan una alternativa valiosa para el tratamiento de estos contaminantes. Frontistis y Mantzavinos (2012) lograron una remoción superior al 95 % del 17α etinilestradiol (EE2) utilizando sonicación con una frecuencia de 80 kHz. Aunque esto fue posible en un tiempo de 60 min, la concentración máxima evaluada fue de $160 \mu\text{g L}^{-1}$. Zhang *et al.* (2012) también evaluó la degradación de 17α etinilestradiol empleando ozono como agente oxidante. En este caso, se reportó la degradación de la molécula teniendo una concentración inicial máxima de $200 \mu\text{g L}^{-1}$. El máximo porcentaje de degradación reportado fue de 94.7 %. Rokhina *et al.* (2012) presentaron la degradación de una mezcla de 7 estrógenos y 5 progestinas, entre ellos el 17α etinilestradiol y el gestodeno, la concentración inicial de cada uno de los compuestos de la mezcla fue ajustada a $100 \mu\text{g L}^{-1}$, y el porcentaje de remoción fue superior al 96 % para cada compuesto.

La aplicación de la oxidación anódica en la degradación de AH no ha sido suficientemente estudiada. En este artículo se presentan los resultados preliminares obtenidos en la degradación de un AH constituido por la mezcla de 17α etinilestradiol y gestodeno mediante la oxidación anódica con electrodos de diamante dopado con boro.

Diseño Experimental

Sustancias químicas

Todas las sustancias químicas utilizadas en el desarrollo de las pruebas de oxidación anódica fueron suministradas por J. T. Baker, con pureza de reactivo analítico. El AH fue adquirido en el mercado local como una mezcla de etinilestriadiol-gestodeno ($350\text{-}750 \text{ mg L}^{-1}$), y utilizado sin purificación previa.

Sistema electroquímico

La oxidación anódica del AH se llevó a cabo en una celda electrolítica no dividida con volumen de reacción de 50 mL, empleando como electrolito soporte una solución de Na_2SO_4 . Como ánodo y cátodo se utilizaron electrodos de BDD (Adamant Technologies, Suiza) con una superficie de

trabajo de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$, dispuestos de manera paralela con dos cm de separación. El pH del medio de reacción fue ajustado a 3 utilizando H_2SO_4 al 10%. La corriente fue suministrada y controlada por una fuente de poder (Extech Instruments Modelo 382270) operada bajo potencial abierto. El medio de reacción se mantuvo en todo momento a temperatura ambiente ($26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), con agitación constante (850 rpm) y en completa ausencia de luz.

Pruebas testigo

Para discriminar el efecto sobre la disminución de la DQO del medio de reacción atribuida a otros factores diferentes de la oxidación anódica, fue necesario realizar pruebas testigo. Estas pruebas se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones que la oxidación anódica, salvo la diferencia de que en estas pruebas no se indujo ninguna corriente eléctrica al sistema electroquímico.

Diseño experimental y análisis de datos

Todas las pruebas se llevaron a cabo en un sistema por lotes y con una concentración inicial de la mezcla del AH de 700 mg L^{-1} de DQO. Las pruebas siguieron la estructura de un diseño experimental factorial de 3×3 . El primer factor, concentración del electrolito soporte, contó con tres niveles (0.02, 0.5 y 0.1 M). El segundo factor, intensidad de corriente, también contó con tres niveles (100, 200 y 300 mA). Cada uno de los tratamientos fue realizado por triplicado. El análisis de varianza de los datos obtenidos fueron analizados, con un nivel de significancia $\alpha=0.05$, utilizando el software estadístico Estadística 7.0. Antes de realizar el análisis de varianza, fueron evaluados los supuestos de normalidad mediante la prueba de Shapiro-Wilk y la homocedasticidad mediante la pruebas de contraste de Cochran y de Bartlett. En ningún caso fue necesario la transformación de los datos.

Resultados y Discusión

Para establecer el tiempo de reacción, se desarrollaron pruebas preliminares en donde se monitoreó la oxidación anódica del AH a intervalos de tiempo regulares de 30 min. Estas pruebas se llevaron a cabo utilizando una concentración de electrolito de 0.05 M y 100 mA de corriente inducida al sistema. Los datos obtenidos se presentan en la figura 1. En función de estos resultados se determinó que el tiempo de reacción, para el proceso oxidativo, se fijara en 180 min.

El análisis de varianza de los datos obtenidos de las pruebas de oxidación anódica del AH (Tabla 1), muestra que el proceso oxidativo está controlado por la intensidad de corriente ($p < 0.001$). Esto era de esperarse ya que la intensidad de corriente es uno de los principales parámetros que controlan a la oxidación anódica (De Amorim *et al.*, 2013; Rabaaoui *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2013).

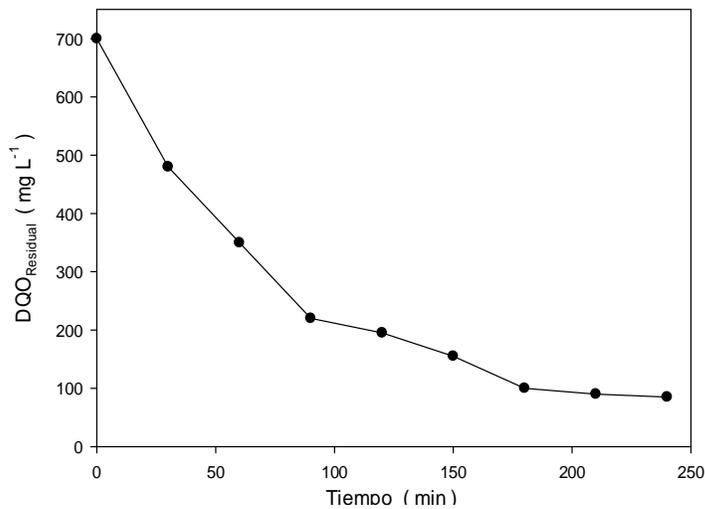
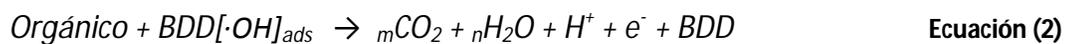


Figura 1. Oxidación anódica del AH, corriente inducida: 100 mA, concentración del electrolito: 0.05M. Concentración inicial de AH: 700 mg L⁻¹ de DQO

Tabla 1. Análisis de varianza de los resultados obtenidos en la oxidación anódica de los AO

Factor	SC	GL	CM	F	p
Corriente	304.5	2	608.9	20.916	<0.001
[Na ₂ SO ₄]	2.9	2	4.76	0.164	0.85
Interacción	20.5	4	81.85	1.406	0.272

Bajo las condiciones evaluadas, la concentración del electrolito soporte no presentó una influencia significativa ($p=0.85$) en la oxidación del AH. En la figura 2 se observa que la mayor degradación (89.9% de remoción de la DQO), se presentó cuando el sistema fue operado con una intensidad de corriente de 200 mA y con 0.02 M de Na₂SO₄. Como es sabido, la oxidación anódica puede ser explicada con el conjunto de ecuaciones 1-3 (Panizza y Cerisola, 2009; Martínez-Huitle y Ferro, 2006).



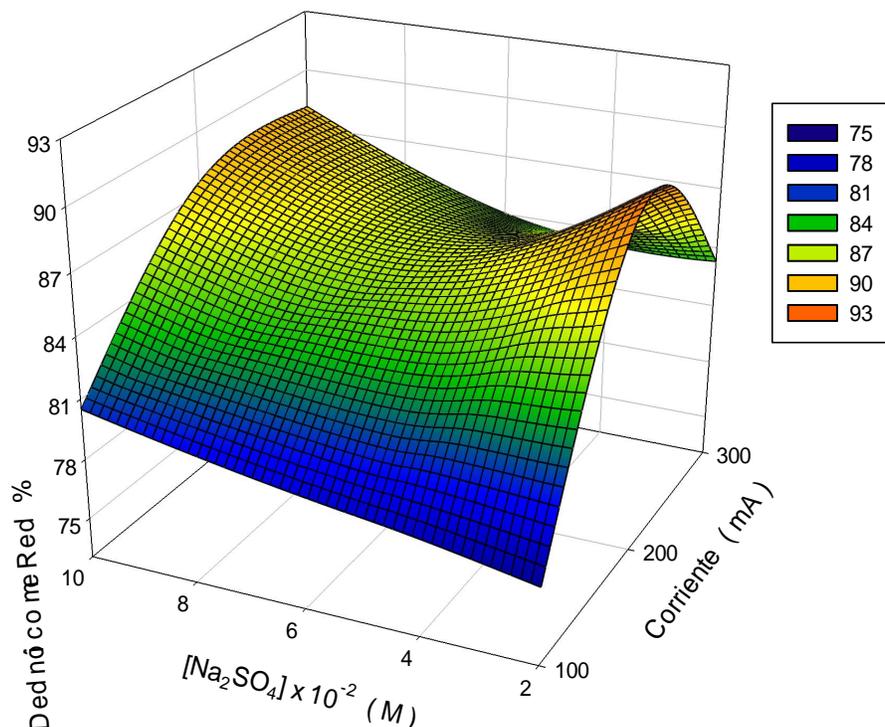


Figura 2. Resultados obtenidos en la oxidación anódica del AO. Los ensayos se desarrollaron con una concentración inicial del AO de 700 mg L^{-1} , con agitación constante de 850 rpm y en ausencia total de luz

El incremento en la eficiencia de remoción de la DQO que se observa en la figura 2 entre 100 y 200 mA puede ser explicado por las ecuaciones 1 y 2. En ellas se muestra que mientras mayor sea la intensidad de corriente suministrada al sistema, mayor será la eficiencia de remoción. Por otro lado, la disminución de la eficiencia de la oxidación anódica observada entre 200 y 300 mA, se debe al hecho de que bajo estas condiciones se favorece a la ecuación 3, la cual es una ecuación competidora del sistema principal de la oxidación anódica indicadas por las ecuaciones 1 y 2.

Conclusión

Los resultados presentados permiten ver a la oxidación anódica como una alternativa promisoriosa para el tratamiento de AH, con la mezcla de 17 α etinilestradiol y gestodeno. Bajo las condiciones evaluadas, se observó que el proceso oxidativo estuvo controlado por la intensidad de corriente que se suministró al sistema. Bajo las mejores condiciones evaluadas (200 mA de corriente y 0.02 M de Na₂SO₄) se logró una remoción superior al 89% de la concentración inicial del AH.

Referencias bibliográficas

- Barceló, D. 2003. Emerging pollutants in water analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **22**, 14-16
- Belgiorno, V., Rizzo, J., Fatta, D., Della-Rocca, C., Lofrano, G., Nikolaou, A., Naddeo, V., Meric, S. (2007) Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. *Desalination*, **215**, 166-176.
- Brian, J.V., Harris, C.A., Scholze, M., Kortenkamp, A., Booy, P., Lamoree, M., Pojana, G., Jonkers, N., Marcomini, A., Sumpter, J.P., (2007) Evidence of estrogenic mixture effects on the reproductive performance of fish, *Environmental Science and Technology*, **41**(1): 337–344.
- Caldwell, D.J, Mastrocco, F., Hutchinson, T.H., Lange, R., Heijerick, D., Janssen, C., Anderson, P.D., Sumpter, J.P. (2008) Derivation of an aquatic predicted no-effect concentration for the synthetic hormone, 17 α -ethinyl estradiol, *Environmental Science and Technology*, **42**(19), 7046–7054.
- De Amorim, F., Cordeiro, C., Crispim, R., De Souza, E., Santos, I., Angnes, L. (2013) Electrochemical Remediation of 17 α -Ethinylestradiol, *J. Chem. Chem. Eng.*, **7**, 344-350.
- Frontistis, Z., Mantzavinos, D. (2012) Sonodegradation of 17 α -ethinylestradiol in environmentally relevant matrices: Laboratory-scale kinetic studies, *Ultrasonics Sonochemistry*, **19**, 77-84.
- Xu, L., Guo, Z., Du, L., He, J. (2013) Decolourization and degradation of C.I. Acid Red 73 by anodic oxidation and the synergy technology of anodic oxidation coupling nanofiltration, *Electrochimica Acta*, **97**, 150–159.
- Liu, Z.A., Arogo, J.O., Pruden, A., Knowlton, K.F. (2011) Occurrence, fate and removal of synthetic oral contraceptives (SOCs) in the natural environment: A review, *Science of the Total Environment*, **409**, 5149-5161.
- Martinez-Huitle, C.A., Ferro, S. (2006) Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Chem Soc Rev*, **35**, 1324–1340.
- Panizza, M., Cerisola, G. (2009) Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.*, **109**(12), 6541-6569.
- Rabaaoui, N., Moussaoui, Y., Salah, A.M., Ahmed, B., Elaloui, E. (2013) Anodic oxidation of nitrobenzene on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation, *Separation and Purification Technology*, **107**, 318–323.
- Rokhina, E.V., Vattikonda, N.S., Johnson, C. Suri, R.P.S. (2012) Ozonation of a mixture of estrogens and progestins in aqueous solution: Interpretation of experimental results by computational methods. *Chemosphere*, **89** (11), 1323–1329.
- Zhang, H., Zhu, H., Wen, X., Si, X. (2012) Degradation behavior of 17 α -ethinylestradiol by ozonation in the synthetic secondary effluent, *Journal of Environmental Sciences*, **24**(2), 228–233.