

L'uso degli ultrasuoni nella lotta ai contaminanti emergenti: risultati nel trattamento del diclofenac

ANDREA GIORDANO¹

¹Affiliation not available

Abstract

Il problema della contaminazione ambientale da parte di prodotti farmaceutici e prodotti per la cura della persona (PPCP) è centrale nello sviluppo di nuove tecniche per il trattamento delle acque reflue. I rischi per la salute e l'ambiente non sono trascurabili e i trattamenti delle acque reflue non adeguati alla loro rimozione. L'efficacia ormai accertata degli ultrasuoni nella rimozione di numerosi contaminanti organici ha aperto la strada alla valutazione dei possibili effetti nel trattamento dei prodotti farmaceutici. Di particolare interesse le applicazioni al trattamento del Diclofenac (DCF). Sono stati analizzati, con varie prove sperimentali, i parametri che influenzano la degradazione del DCF e da questi è emerso che a consentire il processo non sono le reazioni pirolitiche ma piuttosto le reazioni di ossidazione dei radicali idrossilici. Altro fattore di notevole interesse è dato dall'aumento del rapporto BOD₅/COD che evidenzia la formazione di sottoprodotti organici biodegradabili. Il trattamento non consente una completa mineralizzazione del campione né l'eliminazione completa tossicità. L'irradiazione ad ultrasuoni può connotarsi quindi come un pre-trattamento a cui associare un trattamento biologico per la completa rimozione del contaminante.

Prodotti farmaceutici nelle acque, cause e rischi.

I prodotti farmaceutici e per la cura della persona (PPCP) sono parte integrante della vita dell'uomo. A causa della loro continua presenza negli ambienti acquatici, e del loro potenziale

intrinseco di produrre effetti sugli organismi viventi anche a basse concentrazioni i PPCP sono stati riconosciuti negli ultimi decenni come inquinanti di emergente preoccupazione.

È ormai dimostrato che i PPCP in tracce hanno possibili effetti dannosi sulla vita umana e animale con conseguente tossicità sia cronica che acuta, inclusa l'interruzione di diversi processi biologici¹, il cancro, l'inibizione dello sviluppo e della riproduzione², alterazioni del sistema endocrino³.

I prodotti farmaceutici vengono utilizzati quotidianamente dalla maggior parte delle persone in tutto il mondo in modo massiccio. Tali sostanze, con la loro assunzione, non vengono completamente metabolizzati o disintegrati dall'organismo, quindi vengono eliminati dal corpo mediante le urine o le feci e quindi scaricati nelle fogne⁴. Altri importanti cause di possibile inquinamento includono lo smaltimento improprio di prodotti scartati o scaduti, che vengono buttati direttamente nei gabinetti o culminati in discariche, e contaminanti farmaceutici derivanti dalla produzione o da sversamenti industriali. Anche altri inquinanti provenienti da prodotti per la cura personale come creme solari e cosmetici vengono rilasciati a seguito di attività umane quotidiane come nuotare, fare il bagno e altre attività legate all'igiene⁵.

Gli attuali impianti di depurazione risultano inefficaci nel trattamento di tali composti. Infatti i PPCP sono estremamente resistenti ai processi di degradazione biologica e solitamente sfuggono intatti o come metaboliti recalcitranti dagli impianti di trattamento convenzionali⁶.

Un farmaco venduto in grandi quantità e considerato altamente tossico è il Diclofenac (DCF). Il diclofenac è un antiinfiammatorio non steroideo di larghissimo uso, prodotto sotto forma di pomata o capsule. Solo il 6-7% del prodotto in gel viene assorbito dalla cute, il resto viene risciacquato sotto l'acqua corrente o assorbito dai vestiti, e quindi, eliminato durante i lavaggi. Il prodotto assunto per via orale viene escreto per il 65-75% con le urine e per il 20- 30% con le feci, sotto forma della sostanza originale o dei suoi metaboliti⁷.

Appare quindi evidente l'interesse nella ricerca di metodi avanzati di trattamento delle acque reflue al fine di ridurre gli effetti nocivi di tali contaminanti. Sono numerosi gli studi di applicazione di processi di ossidazione avanzati (AOP). In particolare il Diclofenac è stato trattato con vari processi tra cui fotocatalisi indotta da UV-A o irraggiamento solare, ozonizzazione, ossidazione foto-fenton e ossidazione catalizzata da vari metalli ⁶.

I moderni sistemi di trattamento delle acque reflue vedono un notevole interesse sulla cavitazione come processo avanzato per il trattamento dei contaminanti chimici nell'acqua. Tale processo utilizzato mediante irradiazione ultrasonica è risultato efficace per la rimozione di numerosi inquinanti organici ⁸, pertanto risulta interessante vederne l'effetto sui PPCP in particolare il Diclofenac.

Lo studio analizzato ⁶ valuta l'effetto dell'irradiazione ultrasonica a bassa frequenza (20 kHz) di soluzioni acquose di DCF in diverse condizioni operative. Sono state poi valutate oltre al tasso di conversione di DCF anche la biodegradabilità aerobica, nonché l'eco-tossicità per l'acqua dolce e per i microrganismi marini prima e dopo la degradazione.

Analisi dell'irradiazione ultrasonica sul Diclofenac in diverse condizioni operative.

Nello studio analizzato è stato utilizzato un generatore di ultrasuoni con frequenza fissa di 20 kHz mentre sono stati fatti esperimenti con:

- differenti concentrazioni iniziali di DCF comprese tra 2,5 e 80 mg/L;
- differenti densità di potenza effettiva nella fase liquida (tra 25 e 100 W/L);
- differenti pH della soluzione iniziale.

Inoltre si è valutato anche l'effetto della temperatura con esperimenti a temperatura controllata TC e non controllata NTC, e l'effetto dello sparging di gas (aria o argon).

I cambiamenti di concentrazione di DCF sono stati misurati mediante spettrofotometria UV-visibile. L'assorbanza del campione misurata a 276 nm fornisce un'indicazione affidabile della sua concentrazione ⁹.

Con gli ultrasuoni ad alta frequenza 20–1000 kHz si induce la cosiddetta cavitazione acustica che innesca diverse modalità di reazione e zone come la pirolisi all'interno della bolla e/o all'interfaccia bolla-liquido e reazioni mediate da radicali idrossilici all'interfaccia bolla-liquido e/o nella massa liquida ¹⁰. Siccome il DCF è un sale estremamente solubile in acqua e poco volatile si prevede che la degradazione all'interno della bolla di cavitazione sia insignificante e che il principale meccanismo di degradazione sia attribuibile alle reazioni indotte dai radicali idrossilici. Tale ipotesi trova riscontro nel fatto che, dalle prove effettuate, il tasso di produzione netto (cioè la differenza tra il suo tasso di formazione e quello di esaurimento) di H₂O₂ è più basso in presenza di DCF rispetto a quello in acqua pura. Questo perché il DCF e i suoi metaboliti di degradazione eliminano i radicali idrossilici.

Per quanto riguarda il pH le prove effettuate in questo studio mostrano che la rimozione del DCF aumenta al diminuire del pH, in condizioni acide quindi i radicali idrossilici hanno una maggiore capacità di attaccare il DCF e i suoi sottoprodotti di degradazione.

Dallo studio è emerso che a basse concentrazioni iniziali di DCF, il tasso di degradazione aumenta linearmente con la concentrazione, tale dipendenza viene meno per concentrazioni superiori ai 40 mg/L.

Come già emerso in studi per la degradazione dei cloro-fenoli ¹¹; anche in questo studio è emerso che la densità di potenza influenza positivamente la velocità e il tasso di produzione di H₂O₂ e linearmente con esso anche il tasso di degradazione del DCF.

Lo sparging con aria si è visto favorire l'attività sono-chimica, aumentando i livelli di produzione di H₂O₂ e di degradazione di DCF, così come con l'ossigeno mentre con l'argon si ha una riduzione

sia in termini di produzione di H_2O_2 che di degradazione di DCF. Anche questo risultato converge nell'ipotesi che la degradazione di DCF è principalmente determinata da reazioni di ossidazione dei radicali idrossilici piuttosto che dalle reazioni pirolitiche.

L'aumento delle temperature risulta essere tra i fattori che favoriscono la conversione del DCF.

Interessanti risultati sono emersi dall'osservazione degli indicatori sintetici TOC (carbonio organico totale); COD (domanda chimica di ossigeno) e BOD_5 (domanda biochimica di ossigeno). Dopo 60 minuti di reazione TOC e DOC diminuiscono di circa il 12% mentre la conversione di DCF è del 50%. Questa discrepanza è dovuta alla creazione di sottoprodotti intermedi organici stabili, confermati dall'aumento del BOD_5 . Quindi sebbene la soluzione iniziale non fosse biodegradabile aerobicamente la sua biodegradabilità dopo l'irradiazione ultrasonica risulta migliorata.

Infine è stata eseguita una serie di prove su daphnia magna e artemia Salina, secondo precise procedure ⁹, per valutare l'ecotossicità dei campioni per l'acqua dolce e per i microrganismi marini prima e dopo l'irradiazione ad ultrasuoni. Si è visto che tendenzialmente la tossicità per daphnia magna aumenta durante le prime fasi della reazione e poi diminuisce progressivamente in seguito alla degradazione dei sottoprodotti della reazione. Inoltre sono stati evidenziati livelli di tossicità più alti all'aumentare della densità di potenza. In ogni caso non è possibile ottenere una completa eliminazione della tossicità nelle condizioni in questione. Per completezza si riporta che la soluzione sia prima che dopo il trattamento non è risultata tossica per l'artemia salina.

Conclusioni

In conclusione da questo studio è emerso che il principale meccanismo di degradazione durante l'irradiazione ultrasonica sono le reazioni mediate dai radicali idrossilici e che quindi le condizioni che maggiormente favoriscono la degradazione del Diclofenac sono quelle che determinano una maggiore produzione di H_2O_2 . Gli ultrasuoni a bassa frequenza sono in grado di degradare il

Diclofenac in sottoprodotti che sono meno suscettibili alla degradazione sonochimica, visti i bassi livelli di mineralizzazione, ma che risultano essere più facilmente biodegradabili.

Per questo motivo l'irradiazione ad ultrasuoni può essere utilizzata come un trattamento preliminare a cui far seguire un trattamento biologico.

Sotto questo aspetto sono già numerose le ricerche che abbinano l'irradiazione ad ultrasuoni ad altri trattamenti. Ad esempio la combinazione di ozonizzazione e ultrasuoni (O₃/US) come pretrattamento prima del bioreattore a membrana (MBR)¹² oppure la combinazione dei singoli processi di ultrasuoni, adsorbimento e filtrazione su membrana in un unico processo ibrido, definito USAMe (brevettato dall'Università degli Studi di Salerno)¹³.

References

1. Crane, M., Watts, C. & Boucard, T. Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals. *Science of The Total Environment* **367**, 23–41 (2006).
2. Ren, B., Shi, X., Jin, X., Wang, X. C. & Jin, P. Comprehensive evaluation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in urban sewers: Degradation intermediate products and environmental risk. *Chemical Engineering Journal* **404**, 127024 (2021).
3. Mills, L. J. & Chichester, C. Review of evidence: Are endocrine-disrupting chemicals in the aquatic environment impacting fish populations?. *Science of The Total Environment* **343**, 1–34 (2005).
4. Klavarioti, M., Mantzavinos, D. & Kassinos, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International* **35**, 402–417 (2009).
5. Krishnan, R. Y. *et al.*. Removal of emerging micropollutants originating from pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water and wastewater by advanced oxidation processes: A

review. *Environmental Technology & Innovation* **23**, 101757 (2021).

6.Naddeo, V., Belgiorno, V., Kassinos, D., Mantzavinos, D. & Meric, S. Ultrasonic degradation mineralization and detoxification of diclofenac in water: Optimization of operating parameters. *Ultrasonics Sonochemistry* **17**, 179–185 (2010).

7.A.Colacci. Contaminanti emergenti, gli studi in Europa. *ECOSCIENZA numero 6*, (2016).

8.Naddeo, V., Belgiorno, V. & Napoli, R. M. A. Behaviour of natural organic mater during ultrasonic irradiation. *Desalination* **210**, 175–182 (2007).

9.Rizzo, L. *et al.*. Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. *Water Research* **43**, 979–988 (2009).

10.Thompson, L. H. & Doraiswamy, L. K. Sonochemistry: Science and Engineering. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **38**, 1215–1249 (1999).

11.Emery, R. J., Aki, M. P. & Mantzavinos, D. Sonochemical degradation of phenolic pollutants in aqueous solutions. *Environmental Technology* **24**, 1491–1500 (2003).

12.Prado, M. *et al.*. Removal of emerging contaminant and fouling control in membrane bioreactors by combined ozonation and sonolysis. *International Biodeterioration & Biodegradation* **119**, 577–586 (2017).

13.Belgiorno, V., Naddeo, V., Secondes, M. F. N., Borea, L. & Ballesteros, F. C. Controllo di contaminanti emergenti nelle acque reflue mediante ultrafiltrazione migliorata con ultrasuoni. *Ingegneria dell'Ambiente, Ledizioni* **V.3 N.4**, (2016).

Figure Captions

Figure 1. Impianto di trattamento delle acque reflue.

Figure 2. Diclofenac - solo il 6-7% del prodotto in gel viene assorbito dalla pelle.

Figures



Figure 1: Impianto di trattamento delle acque reflue.



Figure 2: Diclofenac - solo il 6-7% del prodotto in gel viene assorbito dalla pelle.