

DEGRADACIÓN ULTRASÓNICA DE MICROCISTINA LR: INFLUENCIA DEL pH Y DEL AGUA OXIGENADA

María Claret, Estefanía Leiz, Patricia Ramo, Patricia de la Sierra y Luis Kieffer

Grupo de Química Ambiental – INTEC-CONICET-Fundación VINTEC - Santa Fe – Güemes 3450 (3000) Santa Fe. E-mail: claretmar@gmail.com

Introducción

En las últimas décadas se observa un aumento en la eutrofización antrópica de los cuerpos de agua, así como de algunas de sus principales consecuencias, como lo es el florecimiento de fitoplancton. Dentro de este, se ha prestado especial atención al correspondiente a las poblaciones de cianobacterias, debido a que representan un grave problema para aquellos cuerpos de agua destinados a uso doméstico, industrial o recreación, por la posibilidad de liberar toxinas.

Las microcistinas, un grupo de péptidos cíclicos hepatotóxicos y promotores de tumores, son algunas de ellas. La microcistina LR (MC-LR) es la que más comúnmente y en mayor cantidad se encuentra en los florecimientos de cianobacterias. La OMS ha fijado un valor de nivel guía provisional para aguas de consumo de 1 ug.l^{-1} .

Los tratamientos de agua convencionales no degradan o degradan muy lentamente a las microcistinas, por lo que se requieren tratamientos especiales para las aguas contaminadas. El uso del ultrasonido para la descomposición de contaminantes está siendo cada día más difundida y estudiada. Las principales ventajas de esta tecnología radica en que prácticamente no produce residuos, puede aplicarse a aguas con elevada turbiedad, tiene una elevada eficacia y, en general, se requieren menores tiempos que en los tratamientos convencionales.

En el presente trabajo se estudia la cinética de degradación de MC-LR en agua mediante ultrasonido, evaluando la influencia del pH y el agregado de agua oxigenada.

Metodología

El tratamiento se realizó mediante una sonda de ultrasonido SONCIS Vibra Cell provisto de un cabezal de 13 mm de diámetro, operando a una frecuencia de 20 kHz.

La potencia entregada por el equipo fue determinada mediante calorimetría, dando una potencia de 37 Watt.

La degradación se realizó en un reactor de vidrio provisto de camisa de refrigeración por la que se circuló agua termostatzada para regular la temperatura de operación. En todas las experiencias se utilizaron 50 ml de soluciones de MC-LR con una concentración inicial de 1 mg.l^{-1} en agua destilada bajo diferentes condiciones de trabajo. La temperatura fue regulada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. El pH de la solución fue regulado entre 4 y 8 mediante el agregado de ácido clorhídrico o hidróxido de sodio en cantidades adecuadas. Se utilizaron concentraciones de agua oxigenada de 0.01; 0.02; 0.03 y 0.05 M.

Las corridas fueron realizadas por triplicado, extrayéndose 1 ml de muestra para determinar la concentración de MC-LR por HPLC, a intervalos de tiempo previamente estipulados. En todos los casos las corridas se mantuvieron hasta obtener degradaciones iguales o superiores al 80%.

La cuantificación de MC-LR se realizó por duplicado mediante un equipo de HPLC Waters 1525, con una columna de C18 de $5 \mu\text{m}$, 4.6 mm de diámetro y 150 mm de largo. Se utilizó fase móvil isocrática con 37% de acetonitrilo y 63% de agua acidificadas con 0.05 % de ácido trifluoroacético y una temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Para la

detección se utilizó un detector UV dual Waters 2487 a una longitud de onda de 238 nm. El tiempo de retención fue de 5.2 min. El límite de detección fue de 0.05 mg/l.

Resultados y conclusiones

Todas las degradaciones mostraron seguir una cinética de pseudo primer orden, obteniéndose muy buenos ajustes (todos los valores del coeficiente de determinación fueron superiores al 89%).

Las velocidades de degradación disminuyen al aumentar el pH. La constante de degradación varía con el pH (dentro del rango analizado), según la siguiente ecuación:

$$\ln(k) = -2.86056 - 4.04955 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(\text{pH}) \quad (R^2 = 0.9640)$$

Las velocidades de degradación de la MC-LR mediante ultrasonido, aumentan al agregar concentraciones crecientes de agua oxigenada. La constante de degradación (dentro del rango de concentraciones estudiadas), responde a la ecuación:

$$k = 0.060472 + 5.45496 \cdot 10^{-6} \cdot (\ln [\text{H}_2\text{O}_2]) / [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (R^2 = 0.9990)$$

Referencias

- Bernasconi, M. V, Kröling, M y Kieffer, L, 'Degradación ultrasónica de p-clorofenol', IV Jornada Científica da AUGM sobre Meio Ambiente, Campinas, 28 a 31 octubre de 2001.
- Devercelli, M.; Krohling, M. y Kieffer, L. 2004. Irradiación ultrasónica para control de floraciones algales. 1er Congreso latinoamericano sobre Biotecnología Algal. Buenos Aires, 25 – 29 de octubre
- Hitzfeld, B. C., Hoger, S. J., and Dietrich D. R., 'Cyanobacterial Toxins: Removal during Drinking Water Treatment, and Human Risk Assessment'. Environmental Health Perspectives, 2000, Vol 1, N° 08, 113-122.
- Kharisov, Boris I. y Ortíz Méndez, Ubaldo, 'Uso del ultrasonido en procesos químicos', Ingenierías, 1999, Vol II, N° 5, 13-21.
- Kieffer, L.A.; de la Sierra, P.; Mori, M.F.; Pieragostini, C.A.; Gomez Cello, P. 2008. Degradación de microcistina mediante ultrasonido. 73º Reunión de Comunicaciones Científicas. Asoc. Cienc. Nat. Litoral. Santa Fe, 20 de mayo
- Pérez, D.S.; Soraci, A. L. y Tapia, M. O., 'Cianobacterias y cianotoxinas: rol de las microcistinas en la salud humana y animal y su detección en muestras de agua', Analecta Veterinaria, 2008, 28, 48-56.
- Sanches, S. M.; Vieira, E. M.; Prado, E. L.; Benetti, F. y Takayanagui, A. M. M., 'Estudo a presença da toxina microcistina-LR em água utilizada em clínica de hemodiálise e validação de um método analítico'. Eclética Química, Vol 32, N° 4, 2007, 43-48.
- Song, W.; Teshiba, T.; Rein, K. y O'shea K. E., 'Ultrasonically Induced Degradation and Detoxification of Microcystin-LR (Cyanobacterial Toxin)', Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 6300-6305.
- Song, W.; De la Cruz, A. A.; Rein, K. y O'shea K. E., 'Ultrasonically Induced Degradation of Microcystin-LR and -RR: Identification of Products, Effect of pH, Formation and Destruction of Peroxides'. Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 3941-3946.
- Thompson, L.H. and Doraiswamy, L. K., 'Reviews. Sonochemistry: Science and Engineering', Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38,1215-1249.
- WHO 2004 'Guidelines for drinking-Water Quality. Recommendations Chemical Fact. Sheets', Vol 1. Third ed. World Health Organization, Geneva, Switzerland, pp. 407-408.