

DIVISIÓN DE INGENIERÍA AMBIENTAL

OPCIÓN IX TESIS

**“APLICACIÓN DE TECNOLOGÍAS AVANZADAS
EN LA OXIDACIÓN DE PARACETAMOL”**

Que para obtener el Título de

INGENIERA AMBIENTAL

PRESENTA:

DIANA PALERMO HUERTAS

ASESORES:

Dra. Bethsabet Jaramillo Sierra

Dr. Benjamín Gonzalo Rodríguez Méndez

Tianguistenco, México, Febrero de 2022

Índice general

	Pág.
Índice de figuras	v
Índice de tablas	vi
Resumen	x
Introducción	xii
Planteamiento del problema	xiv
Justificación	xvi
Hipótesis	xvii
Objetivos	xvii
Objetivo general	xvii
Objetivos específicos	xvii
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	
1.1 Agua	19
1.2 Disponibilidad del agua	20
1.3 Contaminación del agua	20
1.4 Contaminantes emergentes	22
1.5 Contaminantes farmacéuticos	23
1.6 Paracetamol	24
1.7 Agua residual	26
1.8 Tratamiento convencional de aguas residuales	26
1.9 Procesos de oxidación avanzada (AOP's)	28
1.9.1 Radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$)	31
1.9.2 Ozono (O_3)	32
1.9.3 Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	33
1.9.4 Ozono/ peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	33
1.9.5 Ozono/ radiación ultravioleta (O_3/UV)	33
1.9.6 Radiación ultravioleta/peróxido de hidrógeno ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$)	34
1.9.7 Peróxido de hidrógeno/ozono/radiación ultravioleta (H_2O_2 / O_3/UV)	35
1.10 Estado del arte	35
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA	
2.1 Descripción general del desarrollo experimental	42
2.2 Reactivos e instrumentación utilizada	43
2.3 Selección del método de tratamiento	46

2.4	Preparación de la muestra sintética	46
2.5	Dispositivo experimental	46
2.6	Caracterización de la muestra	48
2.6.1	Estudio cuantitativo	48
2.6.2	Estudio cualitativo	54
2.7	Caracterización del generador de ozono y lámpara ultravioleta	54
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		
3.1	Descripción general de resultados	57
3.2	Degradación de paracetamol (estudio cuantitativo)	59
3.2.1	Efecto de UV, O ₃ , y O ₃ /UV	59
3.2.2	Efecto del H ₂ O ₂	61
3.2.3	Efecto H ₂ O ₂ /UV	64
3.2.4	Efecto H ₂ O ₂ /O ₃	65
3.2.5	Efecto H ₂ O ₂ /UV/O ₃	67
3.3	Estudio cualitativo de la oxidación de paracetamol	68
	CONCLUSIONES	71
	Referencias	74

Índice de figuras

	Pág.
<i>Figura 1 Estructura química del agua</i>	19
<i>Figura 2 Medicamentos más comunes en el ambiente</i>	24
<i>Figura 3 Estructura química del paracetamol</i>	25
<i>Figura 4 Tratamiento convencional de aguas residuales</i>	27
<i>Figura 5 Descripción general del desarrollo experimental</i>	42
<i>Figura 6 Métodos de tratamiento utilizados</i>	46
<i>Figura 7 Dispositivo experimental</i>	47
<i>Figura 8 Obtención de la longitud máxima</i>	49
<i>Figura 9 Curva de calibración de paracetamol</i>	51
<i>Figura 10 Estudio cualitativo</i>	54
<i>Figura 11 Figura 11. (a) Generación de ozono, (b) Espectro de emisión de la lámpara UV.</i>	55
<i>Figura 12 Mecanismo de degradación de paracetamol (Villota, 2014)</i>	58
<i>Figura13 Resultados de la degradación de paracetamol a 100 mg/L por UV, O₃, O₃/UV</i>	60
<i>Figura14 Resultados de la degradación de paracetamol a 100 mg/L por H₂O₂</i>	62
<i>Figura15 Resultados de la degradación de paracetamol a 100 mg/L por H₂O₂ /UV</i>	64
<i>Figura 16 Resultados de la degradación de paracetamol a 100 mg/L por H₂O₂ /O₃</i>	66
<i>Figura 17 Resultados de la degradación de paracetamol a 100 mg/L por H₂O₂ /UV/O₃</i>	68

Índice de tablas

	Pág.
<i>Tabla 1 Otras posibles causas de contaminación del agua</i>	21
<i>Tabla 2 Principales tecnologías de procesos de oxidación avanzada</i>	29
<i>Tabla 3 Ventajas e inconvenientes de los procesos de oxidación avanzada.</i>	30
<i>Tabla 4 Potenciales de oxidación de algunos agentes oxidantes.</i>	31
<i>Tabla 5 Estudios relacionados a la degradación de paracetamol mediante AOP's</i>	36
<i>Tabla 6 Características fisicoquímicas de los reactivos utilizados.</i>	43
<i>Tabla 7 Resultados de absorbancia para evaluar la máxima a diferentes longitudes de onda.</i>	49
<i>Tabla 8 Método de mínimos cuadrados para la obtención de la curva de calibración de paracetamol a diversas concentraciones.</i>	51
<i>Tabla 9 Resultados de la degradación de paracetamol a 100 mg/L por UV, O₃, O₃/UV</i>	59
<i>Tabla 10 Resultados de la degradación de paracetamol a 100 mg/L por H₂O₂</i>	62
<i>Tabla 11 Resultados de la degradación de paracetamol a 100 mg/L por H₂O₂ /UV</i>	64
<i>Tabla 12 Resultados de la degradación de paracetamol a 100 mg/L por H₂O₂ /O₃</i>	66
<i>Tabla 13 Resultados de la degradación de paracetamol a 100 mg/L por H₂O₂/UV/O₃</i>	67
<i>Tabla 14 Variación de color de muestras en función del tiempo de tratamiento</i>	69

Dedicatorias

*Esta tesis está dedicada a la familia más amorosa e increíble, en primer lugar a mi padre **GERARDO PALERMO ROJAS** y a mi madre **PORFIRIA HUERTAS ALARCON**, así como a mi hermano **ALAN PALERMO HUERTAS**. Que gracias a su apoyo incondicional y sus sabios consejos siempre me impulsaron a ser mejor y lograr con éxito el término de mis estudios profesionales.*

Con amor y respeto.

Agradecimientos

- *Agradezco primeramente a mi asesora de tesis, la DRA. BETHSABET JARAMILLO SIERRA por brindarme la confianza y oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo, así como su capacidad y conocimientos científicos aportados para la realización de está, y concluir satisfactoriamente este proyecto de investigación.*
- *A mis padres, que, gracias a su amor, apoyo, confianza y esas pláticas entre familia que duran horas de sabios consejos y motivación que me alentaron, razón por lo cual he llegado a concluir mis estudios profesionales que son la herencia más valiosa que puedo recibir. Solo quiero que sientan que todo su sacrificio y esfuerzo constante, hoy ha dado frutos. Este objetivo logrado también es suyo!*
- *Al COMECyT por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto de investigación a través del Fondo de la Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico del Estado de México (EDOMEX-FICDTEM-2021-01), Financiamiento para Mujeres Científicas.*
- *A la Institución educativa y a todos los docentes, que gracias a sus conocimientos compartidos apoyaron mi crecimiento y formación académica. Así como mi realización como profesionista. Gracias profesores, hoy colegas!*

“El agua es la fuerza motriz de la naturaleza “

Leonardo da Vinci



Resumen

En el presente proyecto de investigación se llevó a cabo el estudio de la degradación de paracetamol en solución acuosa, el cual es un fármaco con un alto consumo por la población a nivel mundial ya que se puede adquirir sin receta médica, el uso de este fármaco se debe a que es un analgésico y antiinflamatorio, utilizado principalmente para dolores musculares y dolor de cabeza. Se ha demostrado que es persistente después del tratamiento convencional de aguas residuales.

Para la oxidación del fármaco fueron utilizados diversos procesos de oxidación avanzada los cuales son métodos que se caracterizan por la formación *in situ* de radicales altamente reactivos, principalmente radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), el cual es capaz de llevar a cabo la degradación de contaminantes de diversa índole, debido a su alto poder de oxidación.

Se efectuó un análisis cuantitativo y cualitativo de la oxidación de paracetamol, el primero consistió en determinar el efecto de los parámetros que intervienen en el proceso experimental como: tiempo de tratamiento, concentración inicial y tipos de agente oxidante (O_3 , UV, H_2O_2 , O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$), determinando los valores óptimos con relación a la eficiencia de degradación, mientras que el estudio cualitativo consistió en la observación del cambio de coloración de las muestras, lo cual se ha atribuido a la generación de subproductos de la oxidación. Se lograron eficiencias de hasta 99.99% en un tiempo de 60 minutos cuando fue utilizado 2 mL de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$.

Abstract

In the present investigation, the degradation of paracetamol in aqueous solutions was carried out, a drug with high consumption by the population worldwide since it can be purchased without medical prescription. The use of this drug is because it is an analgesic and anti-inflammatory, used primarily for muscle aches and headaches. It has been shown to be persistent after conventional wastewater treatment.

Advanced oxidation processes are methods characterized by the *in situ* formation of highly reactive radicals, mainly hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), which can degrade pollutants of various kinds due to their high oxidation.

Paracetamol degradation evaluation was carried out by various advanced oxidation processes (O_3 , UV, H_2O_2 , O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$), analyzing the effect of the parameters that intervene in the experimental process as treatment time, initial concentration and types of the oxidizing agent, determining the optimal values 99.99% concerning the degradation efficiency.

Introducción

El agua es una fuente de sustento para el ser humano debido a que posee propiedades únicas que la hacen esencial para la vida. El deterioro de la calidad del agua por la contaminación es un gran problema que va en aumento debido a causas naturales o antropogénicas, y es considerado uno de los principales problemas ambientales.

Dentro de los principales contaminantes están los llamados contaminantes emergentes, éstos comprenden una amplia gama de compuestos químicos, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal y aditivos industriales, etc., los cuales no están incluidos en el monitoreo actual de programas de tratamiento de aguas. Por estas razones, la mayoría de las nuevas investigaciones han centrado sus estudios en estos contaminantes orgánicos en aguas superficiales, como las utilizadas en actividades domésticas, que luego reciben tratamiento químico; en aguas de arroyos; aguas residuales con tratamiento biológico, y en agua potable (de consumo humano), entre otras, ya que estas son más susceptibles de contener concentraciones mayores y se ha demostrado que son bioacumulables afectando adversamente a los seres vivos.

El paracetamol es un fármaco conocido por sus propiedades analgésicas y antiinflamatorias, es de fácil acceso ya que no se necesita prescripción médica para su venta, lo que hace que su consumo sea incontrolado. Una vez que se ingiere, es desechado a efluentes por medio de la excreción (orina y heces) y conducido al alcantarillado, donde posteriormente es conducido a plantas de tratamiento de aguas residuales o incluso directamente a cuerpos de agua. El mayor problema es que las plantas de tratamiento no están diseñadas para poder degradar este tipo de contaminantes.

Los procesos de oxidación avanzada (AOP's por sus siglas en inglés) son una alternativa de tratamiento para contaminantes presentes en agua, los cuales se basan en la utilización de agentes oxidantes, catalizadores y suministro de radiación con características específicas, que generan especies activas, con un alto potencial de oxidación. En este trabajo se llevó a cabo la aplicación de O_3 , H_2O_2 , UV y su combinación en la degradación de paracetamol.

Para llevar a cabo este método, fue utilizado un reactor tipo *batch* de configuración cilíndrica de acero inoxidable, en la parte central fue colocada una lámpara ultravioleta protegida por un tubo de cuarzo, en la parte superior se colocó un difusor de ozono para lograr un mayor contacto con la solución.

El contenido de este trabajo se divide en tres capítulos para facilitar un mayor entendimiento del tema. El primer capítulo aborda conceptos de temas generales que van desde el agua, así como su contaminación por contaminantes emergentes de origen farmacéutico, características generales del paracetamol y su presencia en efluentes, cuerpos de agua y agua potable, tipos de tratamientos abordando específicamente los procesos de oxidación avanzada.

En el segundo capítulo “metodología” se hace una breve descripción al proceso experimental que se llevó a cabo para la degradación de paracetamol utilizando agentes oxidantes, tales como: O_3 , UV, H_2O_2 , así como sus efectos sinérgicos (O_3/UV , H_2O_2/UV , O_3/H_2O_2 , $H_2O_2/O_3/UV$) evaluado su eficiencia y realizando un análisis cuantitativo y cualitativo.

Para el tercer y último capítulo se plasman los resultados obtenidos para cada uno de los métodos de tratamiento estudiados, el cual consistió en un análisis cuantitativo determinando la eficiencia de degradación del contaminante y un análisis cualitativo, en donde se observó el cambio de coloración de las muestras antes, durante y después de su tratamiento, ya que algunos autores lo han relacionado con la generación de subproductos de la oxidación. Finalmente, en las conclusiones se presentan las eficiencias más destacadas de los agentes oxidantes en la degradación de paracetamol.

Planteamiento del problema

Los contaminantes emergentes son compuestos de distinto origen químico producto de las actividades humanas que han pasado desapercibidos ya que se generan en pequeñas cantidades por lo cual también son conocidos como microcontaminantes y en su mayoría no se encuentra regulados, pero aun en bajas concentraciones puede tener un efecto negativo en los seres vivos ya que se van acumulando en el entorno (Monero, 2013).

Entre los contaminantes emergentes se encuentran algunos fármacos, productos de uso personal, cosméticos y productos de limpieza, entre otros (Jiménez, 2011).

A diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales contienen con frecuencia sustancias peligrosas que no se eliminan por un tratamiento convencional, ya que presentan concentraciones elevadas de contaminantes. Muchos de los compuestos orgánicos en aguas residuales industriales son objeto de regulación especial, debido a su toxicidad o a sus efectos biológicos a largo plazo. Se ha demostrado la presencia de compuestos farmacéuticos en ríos y lagos; a pesar de que su concentración es relativamente baja, estos compuestos pueden provocar consecuencias toxicológicas considerables (Ali, 2017).

Los productos farmacéuticos son compuestos complejos ampliamente utilizados en todo el planeta. Miles de estos productos son creados y utilizados diariamente con el objetivo de prevenir, contrarrestar y eliminar enfermedades con mayor eficiencia.

En el grupo de los fármacos se encuentran en particular los analgésicos, estos han generado una mayor preocupación y estudio en los últimos años por los efectos tóxicos que pueden producir en el medio ambiente especialmente en distintas fuentes de agua; dentro de este grupo se encuentra el paracetamol.

El paracetamol es un medicamento de venta libre y es ampliamente usado como analgésico y

antipirético, con modestas propiedades periféricas. Ayuda a contrarrestar el dolor cuando va acompañado de inflamación, por ejemplo, en lesiones musculares, artritis, dolor menstrual, dolor de muelas o encías, anginas, etc. (Hernández, 2016).

La presencia de trazas de paracetamol y otros compuestos xenobióticos en el agua potable es motivo de preocupación pública, ya que hay pocos estudios con relación a efectos crónicos potenciales para la salud asociados con la ingestión a largo plazo de estos compuestos a través del agua potable. Tiene efectos adversos, entre los cuales destacan: daño gastrointestinal, insuficiencia hepática y potencial hepatotóxico (Ali, 2017).

Uno de los principales problemas con este antiinflamatorio es que es utilizado cada vez con más frecuencia por la población lo que ocasiona que este fármaco sea constantemente detectado en aguas residuales domésticas, de industrias, hospitales, aguas subterráneas, e incluso en agua potable. Muchas o la gran mayoría de las plantas de tratamiento de aguas no están diseñadas para la remoción de este tipo de contaminantes.

Justificación

Los procesos de oxidación avanzada son métodos de tratamiento actualmente utilizados para tratar aguas contaminadas con contaminantes emergentes ya que estos son altamente efectivos para la oxidación de materia orgánica la cual no es degradada en su totalidad por métodos convencionales en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Los AOP's se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes por lo cual forman parte de una nueva tecnología debido a que generan y usan especies con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$); los cuales se diferencian entre sí en la forma en las que se generan, ya que se utilizan combinaciones de ozono, peróxido de hidrógeno, radiación ultravioleta y fotocatalisis, por mencionar los más comunes.

Entre las mezclas más comunes utilizadas para la degradación de contaminantes emergentes se encuentra la combinación de peróxido de hidrógeno y ozono irradiados por luz ultravioleta ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) así como su efecto individual, ya que cada uno de estos agentes tienen un alto poder de oxidación por sí solos. La adición de peróxido de hidrógeno a los sistemas de ozonización es una de las formas más inmediatas de acelerar la descomposición de ozono a la formación de radicales $\cdot\text{OH}$. El uso de estos dos oxidantes combinados permite aprovechar los efectos sinérgicos entre ellos ya que permiten combinar la oxidación directa del ozono con la reacción rápida y poco selectiva del H_2O_2 con los compuestos orgánicos presentes en muy bajas concentraciones.

Las principales ventajas de los procesos de oxidación avanzada respecto a los métodos tradicionales es que transforman y diluyen químicamente los contaminantes hasta llegar a la mineralización. Por otra parte, no generan cantidades grandes de subproductos que requieran posteriormente algún tipo de procesamiento adicional, son muy útiles y efectivos para contaminantes que resisten otros métodos de tratamiento como los biológicos, así mismo son ideales operando en rangos donde los sistemas convencionales no son factibles.

Hipótesis

Los procesos de oxidación avanzada generan especies activas principalmente radicales $\cdot\text{OH}$, los cuales se caracterizan por tener un elevado potencial de oxidación. Estos radicales son capaces de degradar contaminantes presentes en agua como el paracetamol e incluso puede lograrse altos niveles de oxidación logrando su mineralización. La generación de los radicales $\cdot\text{OH}$ depende de la concentración inicial de los agentes oxidantes, tiempo de tratamiento y suministro de radiación que emite en el ultravioleta.

Objetivos

General

- Evaluar la degradación de paracetamol por diversos procesos de oxidación avanzada (O_3 , UV, H_2O_2 , O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$), analizando el efecto de los parámetros que intervienen en el proceso experimental como: tiempo de tratamiento, concentración inicial y tipos de agente oxidante, determinando los valores óptimos con relación a la eficiencia de degradación.

Específicos

- Acondicionar un reactor de tratamiento óptimo para el desarrollo experimental.
- Evaluar el efecto de diversos agentes oxidantes (ozono y peróxido de hidrógeno), así como radiación ultravioleta en la degradación de paracetamol.
- Evaluar el efecto sinérgico de los agentes oxidantes en la degradación de paracetamol.
- Determinar las condiciones óptimas de oxidación de paracetamol.

Capítulo 1.

Generalidades

1.1 AGUA

El agua es una molécula que se forma a partir de la unión, mediante enlaces covalentes, de dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno por lo que se trata de una molécula muy estable, su fórmula molecular es H₂O (Quintuña, 2016) (Figura 1).

Es una molécula dipolar ya que posee una región electronegativa (oxígeno) y otra electropositiva (hidrógeno), que se encuentran unidas por un enlace covalente. Cada una de las moléculas forman puentes de hidrógeno con un átomo de oxígeno de otra molécula próxima. En la estructura de la molécula los dos átomos de hidrógeno y el de oxígeno están dispuestos en un ángulo de 105°, lo cual le confiere características relevantes (Rubio, 2007).

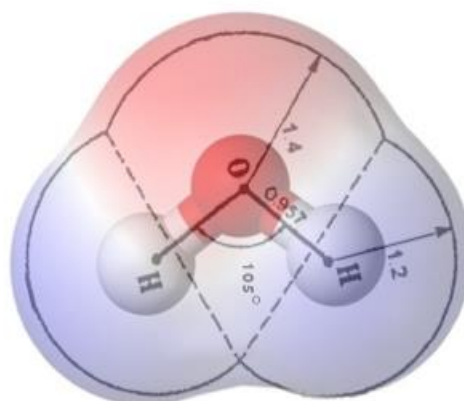


Figura 1. Estructura química del agua

Dicha geometría se determina por el ordenamiento de los pares electrónicos en la molécula: existe un total de 8 electrones de valencia o “exteriores” en el agua; de estos electrones, dos pares corresponden a enlaces oxígeno-hidrógeno (donde cada átomo aporta un electrón al enlace), mientras que los otros dos pares no participan en los enlaces y se consideran como pares de electrones “libres” o “no compartidos” del oxígeno. Al existir cuatro pares de electrones alrededor del núcleo del átomo de oxígeno, éstos se tienden a distribuir en tres dimensiones, manteniendo la mayor distancia posible entre ellos para que las fuerzas de repulsión sean mínimas. El resultado de tales interacciones es que los átomos de hidrógeno,

junto con los pares electrónicos de los enlaces H-O, quedan proyectados de un mismo lado de la molécula, en tanto que los dos pares “libres” se distribuyen en el resto del espacio (Peón, 2007).

1.2 DISPONIBILIDAD DEL AGUA

El agua es una sustancia vital para el ser humano y los demás seres vivos que conforman el planeta Tierra debido a sus características fisicoquímicas. El agua se encuentra en el ambiente en tres estados físicos; líquidos, sólidos y gaseosos.

Cada uno de estos estados es de suma importancia para el desarrollo ser humano en el medio ambiente. El estado líquido puede encontrarse en ríos, mares, lagunas, entre otros. El planeta Tierra es 70% agua, de acuerdo con los estudios sobre los balances hídricos del planeta solamente el 0.007% de las aguas dulces se encuentran realmente disponibles a todos los usos humanos directos. De esta pequeñísima porción dependen procesos sociales vitales (Toledo, 2000). También se encuentra almacenada en los hielos y la nieve, los glaciares que cubren de un 10 a 11% de toda la superficie de la Tierra (Paredes, 2017).

Por otra parte, los recursos hídricos se obtienen principalmente de aguas superficiales o de aguas subterráneas. El uso de unas u otras depende de muchos factores, inicialmente de la disponibilidad de cada recurso.

Cuando se considera la distribución del agua entre los distintos usuarios, la agricultura aparece como el sector de mayor demanda, sin embargo, uso doméstico es el más exigente en términos de calidad y seguridad del suministro (Fernández, 2012).

1.3 CONTAMINACIÓN DEL AGUA

La contaminación hídrica se entiende como la acción de introducir algún material en el agua alterando su calidad y su composición química. Según la Organización Mundial de la Salud el agua está contaminada “cuando su composición se haya modificado de modo que no reúna las condiciones necesarias para el uso, al que se le hubiera destinado en su estado natural” (Guadarrama, 2016).

El deterioro de la calidad del agua es un gran problema que va en aumento, y es considerado uno de los principales problemas ambientales. Las principales causas, tanto para el agua dulce como la salada, son los vertidos incontrolados de las aguas residuales urbanas e industriales, muchas veces sin tratamiento, así como las prácticas agrícolas deficientes, la contaminación atmosférica, la acumulación de sustancias químicas en suelos y sedimentos, el exceso de bombeo de aguas subterráneas, la minería y otras industrias de extracción, la destrucción de zonas pantanosas, también contribuyen a su deterioro.

Los principales efectos que produce el agua contaminada en el medio ambiente son: transmisión hídrica de enfermedades, pérdida de los ecosistemas acuáticos, riesgo de infecciones crónicas en el hombre asociadas a la contaminación química, pérdida de suelos por erosión, entre otras. En la Tabla 1 se describen algunas de las causas más importantes de la contaminación del agua (Guadarrama, 2016).

Tabla 1. Otras posibles causas de contaminación del agua.

CAUSAS	DESCRIPCIÓN
DEFORESTACIÓN	La tala de los bosques puede agotar las fuentes hídricas y origina la aparición de sedimentos y bacterias bajo el suelo y por consiguiente contaminación del agua subterránea.
CALENTAMIENTO GLOBAL	El aumento de la temperatura terrestre, a causa de las emisiones de CO ₂ , calienta el agua y esto hace que disminuya su nivel de oxígeno.
TRÁFICO MARÍTIMO	Buena parte de los plásticos que contaminan los océanos proceden de los barcos pesqueros, petroleros y de transporte de mercancías.
DERRAMES DE COMBUSTIBLE	El transporte y el almacenamiento del petróleo y sus derivados dan lugar a filtraciones que pueden llegar a las fuentes de agua.

Continuación Tabla 1.

<p>ACTIVIDADES INDUSTRIALES, AGRÍCOLAS Y GANADERAS</p>	<p>Los pesticidas utilizados en los campos de cultivo agrícola se filtran por los canales subterráneos y llegan a las redes de consumo, así como vertidos de industrias sin tratar.</p>
<p>BASURAS Y VERTIDOS DE AGUAS FECALES</p>	<p>La ONU asegura que más del 80% de las aguas residuales del mundo que llegan al mar y a los ríos están sin depurar</p>

1.4 CONTAMINANTES EMERGENTES

El término de contaminantes emergentes (CE) se utiliza para referirse a compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que pasan inadvertidos. No obstante, actualmente son detectados en diversos cuerpos de agua y tienen el potencial de ocasionar un impacto ecológico negativo, provocando efectos adversos en la salud (Gil, 2012).

Estos compuestos se encuentran en bajas concentraciones (generalmente en partes por millón o partes por trillón) y la mayoría no está regulado o reglamentados su disposición final por la mayoría de los países. Por otra parte, el tratamiento de aguas residuales que utiliza métodos convencionales no son del todo satisfactorios para su degradación o eliminación, por lo que, se ha detectado que contaminantes emergentes persisten sin alteración alguna aún después de su tratamiento (Jiménez, 2001).

Los contaminantes emergentes son de gran interés científico, ya que sus emisiones en el medio ambiente pueden aumentar la presencia de bacterias resistentes, además debido a sus propiedades fisicoquímicas (alta solubilidad en agua y poco biodegradable) son capaces de llegar a cualquier medio natural y representar un grave riesgo para el consumo de agua potable (García, 2011).

Así mismo, debido a que los métodos convencionales no son totalmente efectivos, es importante identificar y evaluar la eficiencia de otras tecnologías para el tratamiento de aguas, con el fin de proponer alternativas que permitan minimizar la presencia de CE a un bajo costo económico, energético y ambiental (Gil, 2012).

Entre los contaminantes emergentes de mayor importancia, son destacados los productos de cuidado personal, plaguicidas, pinturas, y productos farmacéuticos, siendo este último el objeto de estudio de esta investigación, específicamente el paracetamol.

1.5 CONTAMINANTES FARMACÉUTICOS

Los productos farmacéuticos son un amplio grupo de compuestos químicos, utilizados en grandes cantidades y variedad. Son sustancias utilizadas con fines terapéuticos, diagnósticos o preventivos; se clasifican en: analgésicos, antiinflamatorios, antihistamínicos, antimicóticos y antibióticos (Klavarioti, 2009).

Los fármacos son liberados continuamente al medio ambiente, lo que los convierte en agentes contaminantes. Esto es efectuado por diferentes fuentes y mecanismos: desechos y subproductos industriales, excreciones humanas y animales, a través de los desechos domésticos, entre otros. Una vez que los medicamentos y sus metabolitos llegan al medio ambiente se infiltran a varios efluentes acuíferos alcanzando las fuentes de agua potable. Durante este proceso los ciclos vitales de la flora y fauna se ven alterados (Moreno, 2013).

Las consecuencias de su presencia en el medio ambiente son adversas, dependiendo de las propiedades fisicoquímicas del fármaco, sus metabolitos, y su efecto sinérgico con otros contaminantes presentes en la matriz que los contiene.

En la Figura 2, se observan algunos de los fármacos más comunes en el ambiente con relación al grupo terapéutico (Monero, 2013).

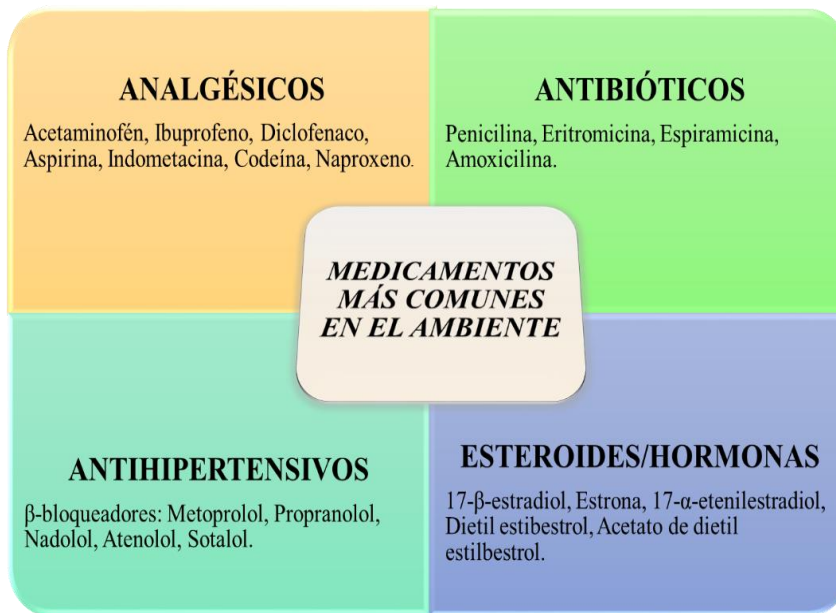


Figura 2. Medicamentos más comunes en el ambiente.

1.6 PARACETAMOL

El paracetamol también conocido como acetaminofén o acetaminofeno (Figura 3) es un medicamento con más de 129 años de uso clínico, desde 1970 es el analgésico más popular en todo el mundo, recetado por la comunidad médica y autoadministrado por el público en general (Hernández, 2016).

El paracetamol es un analgésico y antipirético eficaz, perteneciente al grupo de los AINES (antiinflamatorios no esteroideos). Sus efectos terapéuticos, similares a las de los salicilatos, están relacionados con la inhibición de la síntesis de prostaglandinas, como resultado de la disfunción de la ciclooxigenasa. Su acción analgésica es debido a la elevación del umbral del dolor y antipirética por su acción sobre el centro regulador del calor en el hipotálamo. Es un antiinflamatorio débil, debido a que los tejidos inflamados poseen niveles más altos de peróxidos que impiden que la ciclooxigenasa sea inhibida por el paracetamol (García, 2013).

Tiene efectos adversos, entre los cuales destacan: daño gastrointestinal, insuficiencia hepática y potencial hepatotóxico (Emire, 2016).

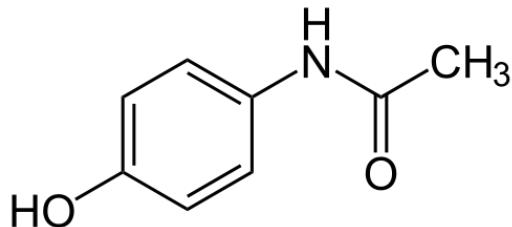


Figura 3. Estructura química del paracetamol ($C_8H_9NO_2$).

El paracetamol es uno de los fármacos más ampliamente encontrado y en mayores concentraciones en cuerpos de agua, es un producto que puede encontrarse en efluentes hospitalarios, efluentes de plantas de tratamiento, ríos y lodos.

Lamentablemente los medicamentos son diseñados para que posean determinadas características, por ejemplo, aproximadamente el 30% de los medicamentos son lipofílicos, que significa que se disuelven en grasa, pero no en agua. Esta característica les permite a estos compuestos pasar a través de las membranas de la célula y actuar dentro de las mismas. Por otro lado, los medicamentos se diseñan para que sean persistentes, por lo que mantienen su estructura química un tiempo suficientemente grande como para ejercer su acción terapéutica, así que una vez que entran al medio ambiente persisten en el mismo (Hernández, 2016).

El paracetamol en solución acuosa es susceptible de sufrir una hidrólisis para formar el p-aminofenol, el mismo es susceptible de degradarse en quinoneimina. La velocidad de degradación del paracetamol crece con el aumento de la temperatura y de la luz. Esta velocidad es mínima a un pH cercano a 6. Para estabilizar el paracetamol en solución, se suele añadir un tampón y un agente antioxidante o captador de radicales. En la eliminación del acetaminofén se ha observado que reacciona con cloro para formar un gran número de subproductos, dos de los cuales han sido identificados como tóxicos (Cohen, 2012).

La presencia de trazas de paracetamol y otros compuestos xenobióticos en el agua potable es motivo de preocupación pública, ya que hay pocos estudios con relación a efectos crónicos potenciales para la salud asociados con la ingestión a largo plazo de estos

compuestos a través del agua potable. Se ha demostrado que es persistente después del tratamiento convencional de aguas residuales (Hernández, 2016).

1.7 AGUA RESIDUAL

Por aguas residuales se entiende a la acción y efecto en la que el hombre introduce materias contaminantes, formas de energía o inducir condiciones en el agua de modo directo o indirecto; implica alteraciones perjudiciales de su calidad con relación a los usos posteriores o con su función ecológica (Díaz, 2012).

El agua residual está compuesta de componentes físicos, químicos y biológicos; es una mezcla de materiales orgánicos e inorgánicos, suspendidos o disueltos (Chávez, 2017). Estas aguas que provienen del sistema de abastecimiento de agua de una población, después de haber sido modificadas por diversos usos en actividades domésticas (baños, regaderas o duchas, cocinas, entre otros.), industriales y comunitarias.

Las aguas residuales son residuos líquidos provenientes de tocadores; que son desechados a las alcantarillas o cloacas. En muchas áreas, las aguas residuales también incluyen algunas aguas sucias provenientes de industrias y comercios. La división del agua casera drenada en aguas grises y aguas negras es más común en el mundo desarrollado, el agua negra es la que procede de inodoros y orinales, del agua gris, procedente de piletas y bañeras, puede ser usada en riego de plantas y reciclada en el uso de inodoros (si cumple con algunos estándares de calidad, dependiendo de cada país y sus normativas), donde se transforma en agua negra. Muchas aguas residuales también incluyen aguas superficiales procedentes de las lluvias. Las aguas residuales municipales contienen descargas residenciales, comerciales e industriales, y pueden incluir el aporte de precipitaciones pluviales cuando se usa tuberías de uso mixto pluvial - residuales.

1.8 TRATAMIENTO CONVENCIONAL DE AGUAS RESIDUALES

En la formulación, planeación y diseño de un sistema de tratamiento se pueden considerar objetivos diferentes, teniendo en cuenta la disponibilidad de recursos económicos y técnicos, así como los criterios establecidos para descarga de efluentes o eficiencias

mínimas y, eventualmente motivaciones ecológicas. Uno de sus objetivos principales es: proteger la salud pública y el medio ambiente, al igual que el reúso del agua tratada (Mass, 2013).

El tratamiento de aguas residuales consiste en una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen como fin eliminar los contaminantes físicos, químicos y biológicos presentes en el agua efluente del uso humano (Figura 4). El objetivo del tratamiento es producir agua limpia (o efluente tratado) o reutilizable en el ambiente y un residuo sólido o fango (también llamado biosólido o lodo) convenientes para la disposición o bien, para ser reutilizado. Es muy común llamarlo depuración de aguas residuales para distinguirlo del tratamiento de aguas potables.

En los tratamientos convencionales de aguas residuales, específicamente en los tratamientos primarios tienen como objetivo remover los sólidos y materia orgánica en suspensión, los tratamientos secundarios sirven para la remoción de materia orgánica biodegradable en solución o suspensión y los tratamientos terciario que se emplean para eliminar los sólidos remanentes que quedan del tratamiento anterior; en los tratamientos secundarios y terciarios también se pueden incluir los procesos de desinfección (Mass, 2013).



Figura 4. Tratamiento convencional de aguas residuales.

Los compuestos orgánicos e inorgánicos se encuentran en aguas residuales procedentes de instalaciones industriales diversas. A diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales contienen con frecuencia sustancias que no se eliminan por un tratamiento convencional, bien por estar en concentraciones elevadas, o bien por su naturaleza química. Muchos de los compuestos orgánicos e inorgánicos que se han identificado en aguas residuales industriales son objeto de regulación especial debido a su toxicidad o a sus efectos biológicos a largo plazo (Mass, 2013).

Los tratamientos avanzados no son parte de los procesos convencionales, en estos tratamientos se incluyen los AOP's, los cuales son utilizados en este trabajo y se describen a continuación:

1.9 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (AOP's)

Los AOP's se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes (Ali, 2017). El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron los AOP's como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica (Doménech, 2004).

Los procesos de oxidación avanzada se caracterizan por aprovechar la alta reactividad del radical $\cdot\text{OH}$ como agente oxidante para oxidar la materia orgánica disuelta en el agua hasta convertirla en dióxido de carbono y agua (mineralización) o al menos en compuestos menos peligrosos. En la Tabla 2 se presentan las principales tecnologías de oxidación avanzada (Doménech, 2004).

Tabla 2. Principales tecnologías de procesos de oxidación avanzada.

Procesos de oxidación avanzada más comunes
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Ozonización (O₃) ✓ Ozonización en combinación con peróxido de hidrógeno o agua oxigenada (O₃/H₂O₂) ✓ Irradiación ultravioleta (UV) ✓ Irradiación ultravioleta con ozono (UV/O₃) ✓ Irradiación ultravioleta con peróxido de hidrógeno (UV/H₂O₂) ✓ Irradiación ultravioleta con ozono y peróxido de hidrógeno (O₃/UV/H₂O₂) ✓ Cavitación hidrodinámica y acústica, los procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) ✓ Reacciones Foto-Fenton ✓ Oxidación electroquímica ✓ Fotocatálisis, etc.

Los procesos de oxidación avanzada son aprovechados para el tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales cuando no son efectivos los tratamientos convencionales o como complemento de estos para tratar contaminantes orgánicos más complejos que no han podido ser removidos; como son por ejemplo los contaminantes emergentes como fármacos, aditivos de la industria textil, cosmética, los plastificantes, entre otros.

En la Tabla 3 se muestran algunas de las ventajas, así como inconvenientes de los AOP's.

Tabla 3. Ventajas e inconvenientes de los procesos de oxidación avanzada.

Ventajas	Inconvenientes
<ul style="list-style-type: none"> ✓ La transformación química de los contaminantes. ✓ La mineralización completa del contaminante. ✓ No generan lodos que posteriormente requieran algún tipo de tratamiento y/o disposición. ✓ Son efectivos para contaminantes resistentes a otros métodos de tratamiento, principalmente los biológicos. ✓ La mejora de las características organolépticas del agua tratada. ✓ Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro. ✓ La posibilidad de tratar contaminantes que se encuentran en muy baja concentración. ✓ Los reactivos utilizados como oxidantes son generalmente sustancias que se descomponen durante el proceso en productos inocuos. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Elevado coste de algunos reactivos (ozono y radiación ultravioleta). ✓ Necesitan, en algunos procesos, de tiempos de reacción elevados. ✓ Los costos de inversión y operación pueden ser elevados. ✓ Es necesario mano de obra especializada.

1.9.1 RADICAL HIDROXILO ($\cdot\text{OH}$)

El radical hidroxilo se caracteriza por poseer el segundo potencial de oxidación más elevado, después del flúor (Forero, 2005), en la Tabla 4 se observan diversas especies químicas y su potencial de oxidación.

Tabla 4. Potenciales de oxidación de algunos agentes oxidantes.

Especie	Potencial de oxidación (V, 25 °C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36

El radical hidroxilo además de ser un agente oxidante extremadamente potente tiene entre otras particularidades: tiempo de vida corto, no es selectivo, alta reactividad, fácil de producir, entre otras. Los radicales hidroxilos formados por los AOP's reaccionan principalmente por abstracción de hidrógeno, adición electrofílica por reacciones de transferencia de electrones (González, 2013).

1.9.2 OZONO (O₃)

El modo de acción principal en el proceso de ozonización es la formación de radicales ·OH debido a la descomposición del ozono en el agua, pero también hay moléculas de ozono presentes para el ataque químico que aumenta la capacidad de oxidación (Ali, 2017).

El ozono puede reaccionar con los compuestos a tratar mediante dos mecanismos, la vía directa y la vía indirecta. Estas dos vías de reacción conducen a diferentes productos de oxidación y son controladas por diferentes cinéticas de reacción (Klavarioti, 2009):

- ✓ Reacción directa: es un mecanismo bastante selectivo que reacciona preferiblemente con materia orgánica con dobles enlaces, aromáticos o aminas.
- ✓ Reacción indirecta: Un proceso de radicales libres es menos selectivo que uno de reacción directa. Sin embargo, se realiza a mayor velocidad lo cual puede ser más importante en un proceso de tratamiento de aguas residuales.

Otros parámetros fundamentales para tener en cuenta son (Klavarioti, 2009):

- ✓ El pH: El aumento de pH ha demostrado disminuir la estabilidad del ozono. Por consiguiente, la dosis aplicada de ozono debe aumentarse.
- ✓ La dosificación requerida: En la mayoría de los casos se requieren bajas concentraciones de O₃ (mg/L).
- ✓ El tiempo de residencia: El tiempo de contacto óptimo, depende básicamente del objetivo de la ozonización. En general, las reacciones de oxidación del ozono con los fenoles ocurren en corto tiempo.
- ✓ El gas de alimentación: Podría utilizarse oxígeno puro o aire atmosférico, pero más del 99% de los sistemas que utilizan ozono para el tratamiento de sus aguas, utilizan aire como gas de alimentación.

1.9.3 PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (H₂O₂)

El H₂O₂ es un oxidante versátil, superior al cloro, dióxido de cloro y permanganato de potasio. Tiene la capacidad de producir radicales hidroxilos vía catálisis, bien sea en presencia o ausencia de radiación (Castañeda, 2014).

La característica selectiva del peróxido de hidrógeno favorece su uso en diferentes aplicaciones. Simplemente ajustando factores como el pH, temperatura, dosis, tiempo de reacción, adición de catalizadores, el H₂O₂ puede oxidar compuestos orgánicos complejos en compuestos menores, menos tóxicos y más biodegradables, razones para convertir esta aplicación en una solución atractiva para tratamiento de efluentes industriales (Herrera, 2013). Es importante resaltar que el exceso en la aplicación del peróxido de hidrógeno y altas concentraciones de radicales ·OH origina reacciones competitivas que producen efectos inhibitorios en la degradación de los compuestos (Rodríguez, 2008).

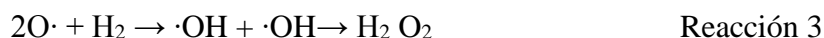
1.9.4 OZONO/ PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (O₃/H₂O₂)

La adición de peróxido de hidrógeno a los sistemas de ozonización es una de las formas más inmediatas de acelerar la descomposición de ozono a la formación de radicales ·OH. El H₂O₂ es un ácido débil, un poderoso oxidante y un compuesto inestable. El uso de estos dos oxidantes combinados permite aprovechar los efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. Entre las posibles mezclas de agentes oxidantes, la combinación peróxido de hidrógeno y ozono es sin duda la más usada. El proceso pretende combinar la oxidación directa del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales H₂O₂ con los compuestos orgánicos (Forero, 2005).

1.9.5 OZONO/RADIACIÓN ULTRAVIOLETA (O₃/ UV)

Es una tecnología comercialmente disponible, resulta ser un proceso muy efectivo en la descontaminación de aguas subterráneas y remediación de suelos, la cual consiste en la adición de luz al proceso de ozonización generando un aumento en la eficiencia de manera significativa (Castañeda, 2014).

La ozonización combinada con radiación (O_3/UV) es un sistema catalítico eficiente para la degradación de contaminantes refractarios en aguas residuales. El proceso es iniciado por la fotólisis del ozono y seguido por la producción de radicales $\cdot OH$ por la reacción de O con agua. El efecto sinérgico del O_3 con la radiación UV promueve la descomposición del ozono mediante la reacción 1- 3 y producción indirecta de radicales hidroxilo reacción 4 y 5 (Rekhate, 2020).



1.9.6 RADIACIÓN ULTRAVIOLETA/PERÓXIDO DE HIDROGENO (UV/H_2O_2)

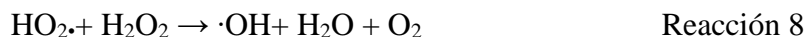
La radiación UV combinada con peróxido de hidrógeno (UV/H_2O_2) es uno de los procesos de oxidación avanzada más apropiada para la remoción de compuestos orgánicos tóxicos presentes en las aguas residuales. Este proceso combinado tiene la característica de acelerar la formación de radicales $\cdot OH$ los cuales son capaces de transformar los compuestos orgánicos presentes en el agua residual en productos más biodegradables.

El mecanismo de reacción de este tipo de oxidación avanzada ocurre por la acción de la radiación emitida por lámparas UV, ya que la luz ultravioleta interacciona con las moléculas presentes en el medio líquido provocando así la ruptura de los enlaces químicos, estas lámparas UV tienen longitudes de onda menores a 400 nm las cuales son capaces de fotolizar las moléculas de H_2O_2 . El rompimiento o disociación de la molécula de H_2O_2 por fotones con energía genera un rendimiento el cual produce casi cuantitativamente dos $\cdot OH$ por cada molécula de H_2O_2 (Barliza, 2018).

Este proceso de oxidación avanzada implica la formación de radical hidroxilo generado por el rompimiento de la molécula del H_2O_2 cuando se aplica la radiación UV (fotólisis), como se muestra en la reacción 6 (Castañeda, 2014).



Se debe tener en cuenta que el exceso en la aplicación del peróxido de hidrógeno sumado a altas concentraciones de $\cdot\text{OH}$, originan reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación de los compuestos (Barliza, 2018), este mecanismo se efectúa principalmente por las siguientes reacciones químicas (Herrera, 2017; Macías, 2015):



En las reacciones 7 y 10 se genera un consumo del radical $\cdot\text{OH}$, lo cual produce una disminución en el poder de oxidación del proceso. El peróxido de hidrógeno logra capturar los radicales hidroxilos formando el radical $\text{HO}_2\cdot$, el cual es menos reactivo. Por esto se debe determinar en cada caso la cantidad óptima de H_2O_2 para que no haya efectos negativos en la degradación de los contaminantes presentes en el agua (Barliza, 2018).

1.9.7 PERÓXIDO DE HIDRÓGENO /OZONO /RADIACIÓN ULTRAVIOLETA (H_2O_2 / O_3 /UV)

La adición de luz al proceso de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ produce un aumento de la eficiencia de oxidación. Si la irradiación se produce a longitudes de onda menores que 310 nm, el método puede aprovechar la fotólisis, que produce una cantidad adicional de $\cdot\text{OH}$ y otros oxidantes, con el consiguiente aumento de la eficiencia de degradación (Castañeda, 2014).

1.10 ESTADO DEL ARTE

En la Tabla 5 se describen algunos de los trabajos más representativos de la aplicación de los procesos de oxidación avanzada en la degradación de fármacos.

Tabla 5. Estudios relacionados a la degradación de paracetamol mediante AOP's.

PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA EN EL TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES EMERGENTES				
Método utilizado	Contaminante	Metodología	Resultados	Autor
Ozono (O ₃)	Microcontaminantes orgánicos	<p>El proceso de ozonización consistió en un generador de aire de ozono (Ozonia CFV-10), un tanque contactor (7 m de altura y 74 m³) equipado con difusores cerámicos en el fondo para inyectar el gas ozono en contracorriente al efluente.</p> <p>Se recolectaron muestras de agua del reactor a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12 y 15 min. Para cada muestra de agua, se determinaron las concentraciones de microcontaminantes para calcular las constantes de velocidad cinética directa e indirecta.</p>	<p>Los microcontaminantes de los grupos de oxidación baja y media se eliminaron en gran medida por la vía indirecta, en un 96% y 84% en promedio, respectivamente.</p> <p>Los microcontaminantes del grupo altamente oxidable se eliminaron en gran medida por la vía directa, en un 98% en promedio.</p>	(Mathon, 2021)
Foto-Fenton (FeSO ₄ 2H ₂ O)	Paracetamol	<p>Se utilizó un reactor de 500 mL, provisto de una lámpara UV de 150 W (TQ150-Heraeus). Se añadió el oxidante (H₂O₂ 30%, Foret), manteniendo un pH de 3 añadiendo NaOH=0.2 M con una bureta automática (Dosimat 665-Metrohm). La temperatura se mantuvo a 25°C</p>	<p>Los resultados obtenidos permiten establecer que, durante las primeras fases de degradación, tendría lugar la formación de ácido fórmico, y pequeñas cantidades de</p>	(Villota, 2014)

	<p>con un baño crio-termostático (Frigiterm-10 Selecta). Para el análisis cuantitativo se utilizó cromatografía Líquida de Alta Resolución HPLC (Agilent Technologies 1200 Series) conectado a un espectrofotómetro UV/Vis a 280 nm. Los análisis fueron realizados inyectando manualmente 20 µL de muestra que es arrastrada mediante un flujo de 1 mL/min formado por una mezcla de MeOH/H₂O:20/80, a través de una columna C18, de 25 cm de longitud y 4.6 mm de diámetro.</p>	<p>pirogallol. Al alcanzar niveles superiores de oxidación, se formarían anillos de benceno para-sustituidos (hidroquinona, hidroxihidroquinona, <i>p</i>-benzoquinona) que desembocarían en la generación de ácido mucónico y los intermedios nitrogenados (4 -aminofenol y acetamida).</p>	
<p>Radiación ultravioleta (UV) y foto-Fenton con radiación UV artificial y solar</p> <p>Paracetamol</p>	<p>Para llevar a cabo la reacción, se utilizó un reactor fotoquímico plano de canal abierto el cual puede funcionar con radiación UV artificial o solar, un tanque homogeneizador cilíndrico y una bomba peristáltica (la circulación del fluido a 1 L/min, que garantiza un tiempo de retención entre 5 y 10 min, en función del volumen útil de reacción que se emplea en cada experimento).</p> <p>El volumen de fluido en el tanque homogeneizador fue de 14.62 L y se mantuvo</p>	<p>Los mejores valores de degradación del fármaco, en el intervalo estudiado, se obtuvieron para el proceso foto-Fenton con radiación UV artificial y solar, con un 100% de degradación a los 15 min de reacción en ambos casos. Por otra parte, los procesos de foto-Fenton empleando radiación UV artificial y solar garantizó</p>	<p>(Abreu, 2016)</p>

constante. Todos los ensayos se realizaron con la degradación total del control del pH inicial y a una temperatura de fármaco a los 15 min de 30°C. Las muestras tomadas (10 mL) fueron reacción. Para las mejores analizadas por Cromatografía Líquida de Alta condiciones de reacción Resolución (HPLC, de sus siglas en inglés), y (FeSO₄ = 0.48 mmol/L, ·OH = se les determinó, además, el Carbono Orgánico 55.56 mmol/L) se obtienen Total (COT). valores de mineralización de 85 y 42.4% para la radiación UV artificial y solar, respectivamente.

Irradiación
ultrasónica

Paracetamol

Se preparó la muestra de paracetamol a una concentración de 10 mg/L, empelando agua destilada como medio acuoso. Se realizó la curva de calibración de la solución madre de paracetamol. Se utilizó la técnica de cromatografía HPLC, una columna C18 y el equipo Thermo Spectra System, para medir la concentración del paracetamol en función del tiempo. Todas las pruebas se realizaron por triplicado. Se realizaron las pruebas en dos sonoreactores de potencia nominal de 500 W. Las frecuencias utilizadas fueron de

(Cruz, 2020)

500 y 1000 kHz. Las potencias aplicadas fueron de 80% (P80%) y 60% (P60%) de la potencia nominal. La muestra (paracetamol se colocó en medio acuoso) a pH=7.0 y a temperatura ambiente, en un vaso de precipitados de 250 mL directamente sobre el piezoeléctrico de ultrasonido y se tomaron las muestras cada 5 minutos durante 30 minutos, esto con la finalidad de determinar la concentración en función del tiempo de tratamiento. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

Foto-Fenton Paracetamol

Se utilizó un reactor de placa plana, de vidrio borosilicato, con reciclo externo, iluminado lateralmente con un simulador solar. Una vez establecida la temperatura y pH (5.5), se agregó la solución de H₂O₂ en concentración adecuada, se dejó homogeneizar 1 minuto y se tomó la muestra inicial, posteriormente, las muestras fueron tomadas a tiempos predefinidos durante el tiempo que dura la corrida (180 minutos). Finalmente se utilizó una técnica iodométrica modificada, midiendo

Se hallaron las condiciones (Giménez, 2018) óptimas que maximizan la conversión del PCT: T=50°C, concentración de H₂O₂=189 ppm y alta radiación, para las cuales la conversión predicha fue de un 97.5%.

absorbancia a 350 nm, y el contenido de hierro se determinó midiendo la absorbancia a 510 nm del complejo formado por el Fe^{+2} y la 1,10-fenantrolina.

Fotocatálisis heterogénea con TiO_2 Paracetamol

El reactor fotocatalítico solar empleado para las pruebas fue un reactor de placa plana inclinada, el catalizador utilizado contiene 18 g/m^2 de TiO_2 soportados en 2 g/m^2 de zeolita y 2 g/m^2 de sílice, y para la solución a tratar, se utilizó acetaminofén (paracetamol) comercial. Para el tratamiento fotocatalítico se prepararon disoluciones que contenían entre 30-60 ppm de paracetamol. La concentración de TiO_2 para el proceso fotocatalítico fue de 1.13 g/L y se mantuvo constante a través del proceso ya que éste se encontraba soportado en una fibra no tejida con sílice.

La degradación máxima estimada matemáticamente con el modelo de la superficie de respuesta fue de 40.45% obtenida con pH inicial de 4.38 y concentración inicial de 23.79 ppm, estas condiciones se validaron experimentalmente, alcanzando una degradación de 38.57%.

(Chamorro, 2013)

Capítulo 2. Metodología

2.1 DESCRIPCIÓN GENERAL DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología utilizada se basó principalmente en la selección del método de tratamiento oxidante (O_3 , UV, H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV , O_3/H_2O_2 , $H_2O_2/O_3/UV$), posteriormente, se preparó una solución sintética con paracetamol de grado analítico a una concentración de 100 mg/L en 500 mL de agua destilada. El tiempo de tratamiento fue de 60 minutos, se realizó el análisis del líquido residual el cual se basó en un estudio cuantitativo y cualitativo. En el primero se efectuó una curva de calibración para lo cual se determinó la máxima absorbancia de contaminante, posteriormente, se prepararon soluciones a concentraciones conocidas del paracetamol para la obtención de la ecuación matemática que relaciona los datos y determinar la eficiencia de oxidación del contaminante. Para el análisis cualitativo, se observó el cambio de coloración antes y durante el tratamiento. En la Figura 5 se describe la metodología global utilizada.

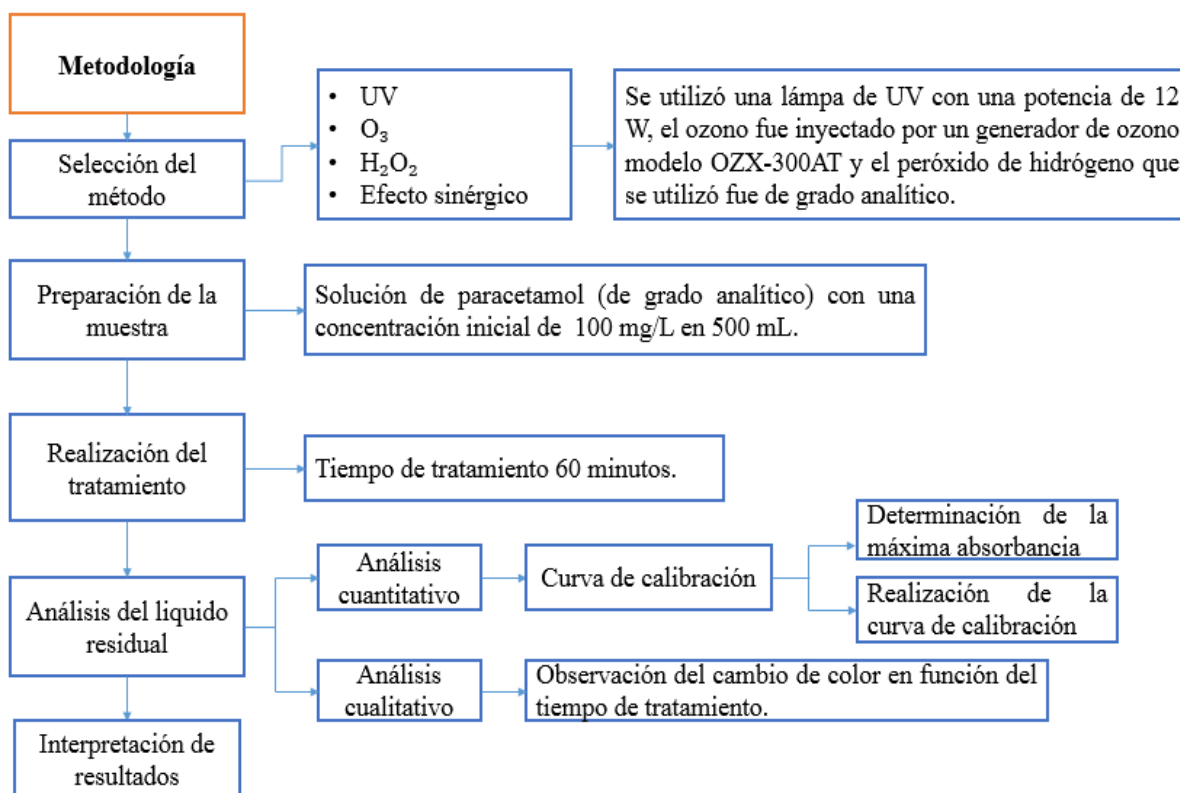


Figura 5. Descripción general del desarrollo experimental.

2.2 REACTIVOS E INSTRUMENTACIÓN UTILIZADA

REACTIVOS

Los reactivos utilizados para el desarrollo experimental se describen en la Tabla 6 (Ali, 2017; Castañeda, 2014).

Tabla 6. Características fisicoquímicas de los reactivos utilizados.

Paracetamol (acetaminofén)	
Peso molecular:	151.2 g/mol
Fórmula molecular:	C ₈ H ₉ NO ₂
Estado de agregación:	Polvo finamente cristalizado.
Punto de fusión:	169 – 171°C
Punto de ebullición:	>500°C
Solubilidad:	14 g/L a 20°C
Clasificación:	Clasificación para la salud.
Ecotoxicidad:	El producto contiene las sustancias siguientes que son peligrosas para el medio ambiente. Contiene una sustancia que es tóxica para los organismos acuáticos.
Ozono (O₃)	
Peso molecular:	48.0 g/mol
Fórmula molecular:	O ₃

Continuación Tabla 6.

Estado de agregación:	Gas incoloro o azulado, de olor característico.
Punto de fusión:	-193°C
Punto de ebullición:	-112°C
Solubilidad:	A/N
Clasificación:	Comburente, toxicidad aguda y peligro grave para la salud.
peligros químicos:	La sustancia se descompone al calentarla suavemente, produciendo oxígeno y originando peligro de incendio y explosión. Reacciona violentamente con compuestos orgánicos e inorgánicos, originando peligro de incendio y explosión.

Peróxido de hidrógeno (H₂O₂)

Peso molecular:	34.0147 g/mol
Fórmula molecular:	H ₂ O ₂
Estado de agregación:	líquido
Punto de fusión:	-33°C
Punto de ebullición:	108°C
Solubilidad:	Completamente soluble en agua.
Clasificación:	Comburente, corrosivo y peligroso para la salud.
Persistencia y degradabilidad:	El peróxido de hidrógeno en ambiente acuático es sujeto a varios procesos de reducción u oxidación y se descompone en agua y oxígeno.

Continuación Tabla 6.

Agua H ₂ O	
Peso molecular:	18.02 g/mol
Fórmula molecular:	H ₂ O
Estado de agregación:	Líquido
Punto de fusión:	0°C
Punto de ebullición:	100°C

INSTRUMENTOS

Durante la experimentación los instrumentos que se utilizaron fueron los siguientes:

- ✓ Un reactor de tratamiento tipo *batch* de configuración cilíndrica de acero inoxidable con una longitud de 32 cm y un diámetro de 7 cm,
- ✓ Una lámpara de mercurio que emite en el ultravioleta protegida por un tubo de cuarzo con una potencia de 12 W,
- ✓ Un generador de ozono modelo OZX-300AT,
- ✓ Un espectrómetro UV- visible modelo DR 3900 Hach
- ✓ Un medidor multiparámetros de Hanna Instruments Gro Line HI9814.
- ✓ Un agitador electromagnético Stable Temps SP-131325.

2.3 SELECCIÓN DEL MÉTODO DE TRATAMIENTO

Para la degradación de paracetamol se utilizaron diversos procesos de oxidación avanzada como: ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y radiación ultravioleta (UV). Del mismo modo, se utilizaron sus efectos sinérgicos para lograr una eficiencia de degradación mayor (Figura 6).

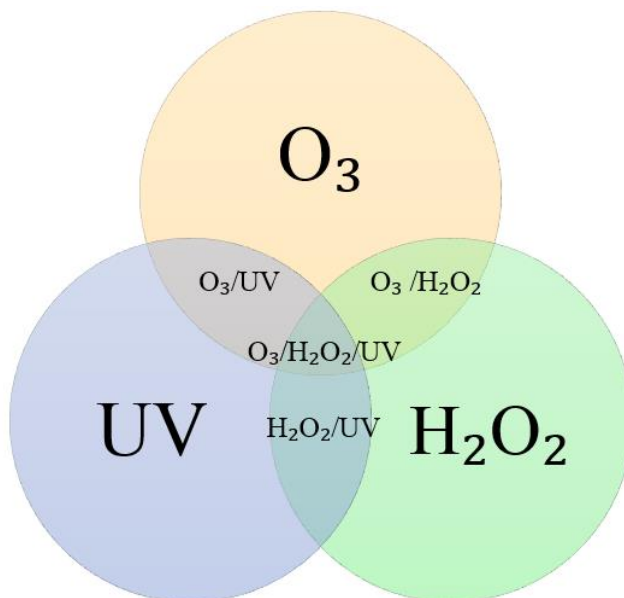


Figura 6. Métodos de tratamiento utilizados

2.4 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA SINTÉTICA

Para efectuar la muestra se utilizó paracetamol de grado analítico. La concentración inicial del contaminante fue de 100 mg/L en un volumen inicial de 500 mL, la muestra se mantuvo en agitación durante 30 minutos, utilizando un agitador electromagnético StableTemp SP-131325 con una velocidad de agitación de 50 a 1200 rpm.

2.5 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental utilizado para el tratamiento del paracetamol está constituido por un reactor de tratamiento tipo *batch* de configuración cilíndrica de acero inoxidable con una longitud de 32 cm y un diámetro de 7 cm, en la parte central se encuentra una lámpara de

mercurio que emite en el ultravioleta a 254 nm protegida por un tubo de cuarzo con una potencia de 12 W, la cual fue caracterizada mediante espectroscopia de emisión atómica donde se determinaron emisiones características de Hg, un generador de ozono modelo OZX-300Aten el cual se utilizó aire atmosférico; el ozono se caracterizó mediante un medidor de ozono, con relación al tiempo, para lo cual se determinó una concentración inicial de 500 mg/L, pero después de 5 minutos se mantuvo estable a 400 mg/L, por otro lado, también se utilizó un espectrómetro UV- visible modelo DR 3900 Hach y un medidor multiparámetros de Hanna Instruments Gro Line HI9814 para la medición de pH. El dispositivo experimental se muestra en la Figura 7.

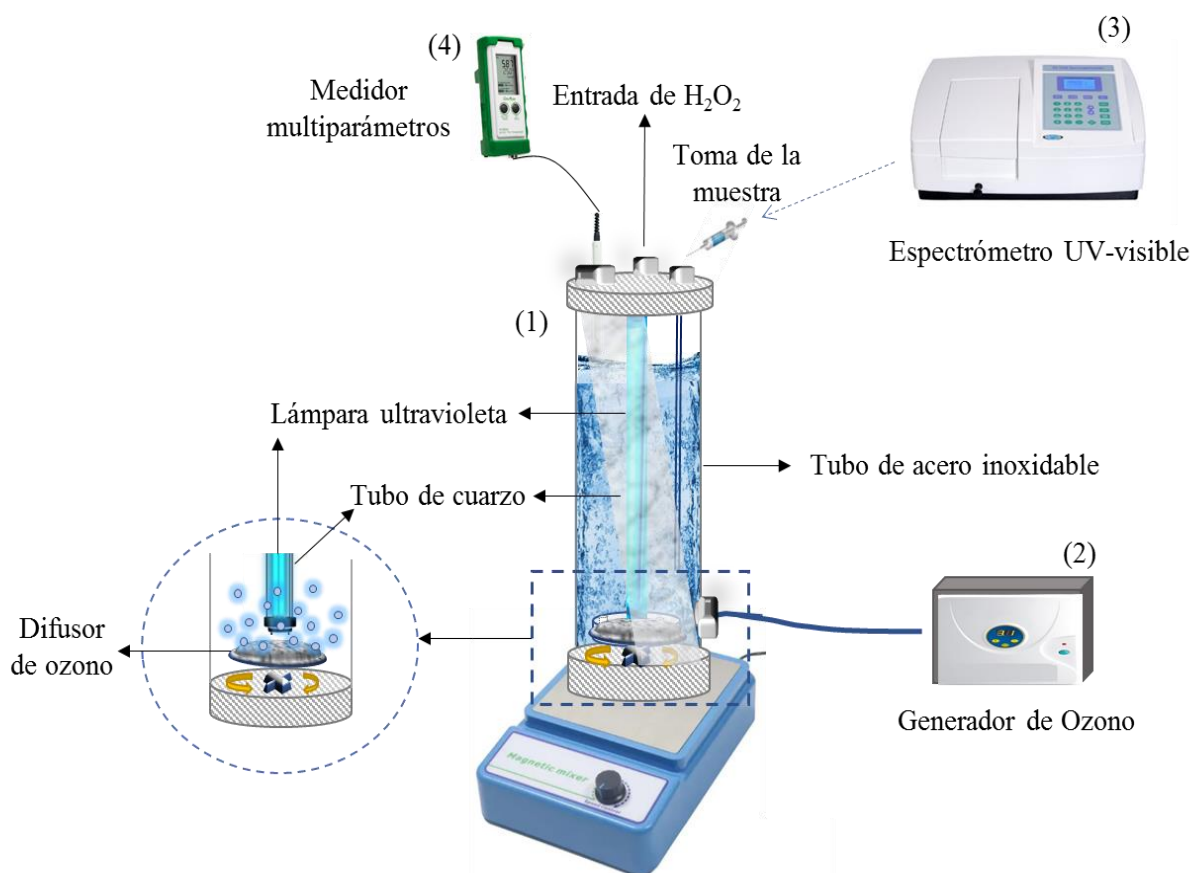


Figura 7. Dispositivo experimental.

La concentración inicial del paracetamol fue de 100 mg/L en un volumen de 500 mL, la solución fue ingresada en la parte superior del reactor y se mantuvo en agitación constante para garantizar su homogeneización durante el proceso. Para la generación del ozono fue utilizado aire atmosférico y fue burbujeadado utilizando un difusor para lograr un mayor contacto con la solución. El peróxido de hidrógeno fue adicionado en la parte superior del reactor al inicio del tratamiento. La caracterización de las muestras fue llevada a cabo utilizando un espectrómetro UV-visible, para lo cual se tomaron muestras antes y cada 10 minutos durante 60 minutos de tratamiento, simultáneamente, fue medido el pH y observado el cambio de coloración de las muestras.

2.6 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA

La caracterización de la muestra se realizó mediante un análisis cuantitativo y otro cualitativo, el primero de ellos consistió en determinar la eficiencia de degradación de paracetamol, para el cual, se realizó una curva de calibración para obtener la máxima absorbancia del contaminante y así con soluciones preparadas a concentraciones conocidas, se obtuvo la ecuación matemática que relaciona los datos. Para el análisis cualitativo se observó el cambio de coloración de las muestras resultantes en función del tiempo. Cada uno de los análisis realizados se describen a continuación.

2.6.1 ESTUDIO CUANTITATIVO

Previo a la experimentación para la degradación de paracetamol mediante aplicación de procesos de oxidación avanzada, se determinó la longitud máxima de absorción, para lo cual se realizó un barrido utilizando un espectrómetro UV-visible, como este solo realiza la lectura a una sola longitud de onda, se realizó la determinación de la absorbancia en un intervalo de 254 nm – 500 nm, los datos obtenidos se muestran en la Tabla 7 y la Figura 8, determinando 240 nm como la longitud de onda máxima.

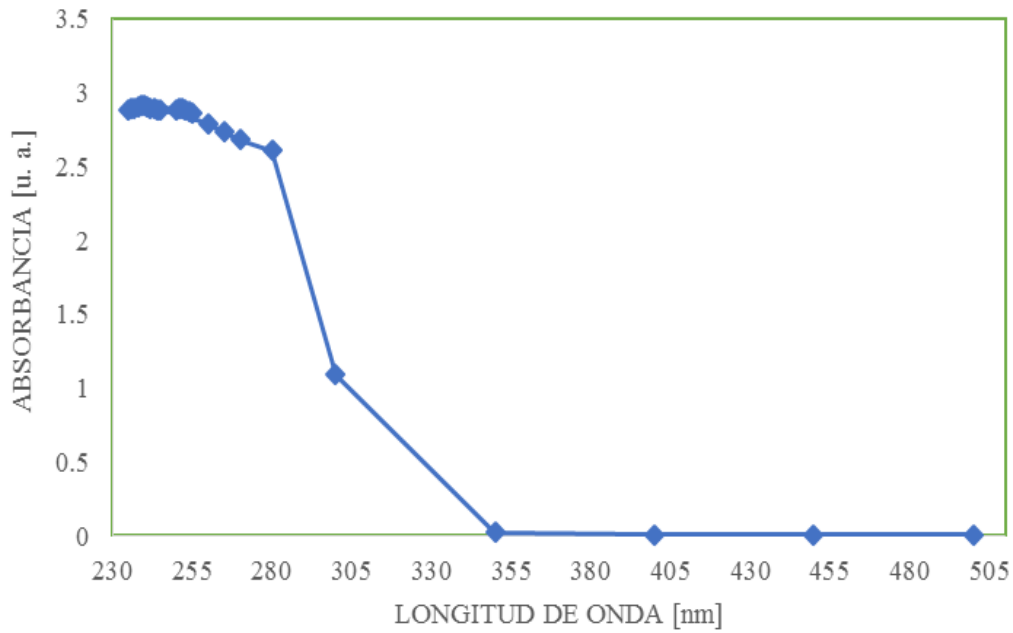


Figura 8. Obtención de la longitud de onda máxima del paracetamol a una concentración de 100 mg/L. (240 nm).

Tabla 7. Resultados de absorbancia para evaluar la máxima a diferentes longitudes de onda.

Longitud de onda nm (λ)	Absorbancia	Longitud de onda nm (λ)	Absorbancia
254	2.874	242	2.892
255	2.866	243	2.893
253	2.883	244	2.889
252	2.893	245	2.886
251	2.895	260	2.794

Continuación Tabla 7.

250	2.888	265	2.736
240	2.919	270	2.683
235	2.885	280	2.610
236	2.892	300	1.094
237	2.901	350	0.021
238	2.907	400	0.008
239	2.918	450	0.008
241	2.910	500	0.008

CURVA DE CALIBRACIÓN

Se efectuó una curva de calibración, para lo cual se prepararon soluciones a diversas concentraciones conocidas de paracetamol: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 100 mg/L. Se realizó la medición de la absorbancia y posteriormente se efectuó una regresión de mínimos cuadrados, determinando la ecuación que relaciona los datos; la cual fue empleada para determinar la concentración del paracetamol. Los datos que se obtuvieron son observados en la Tabla 8 y Figura 9.

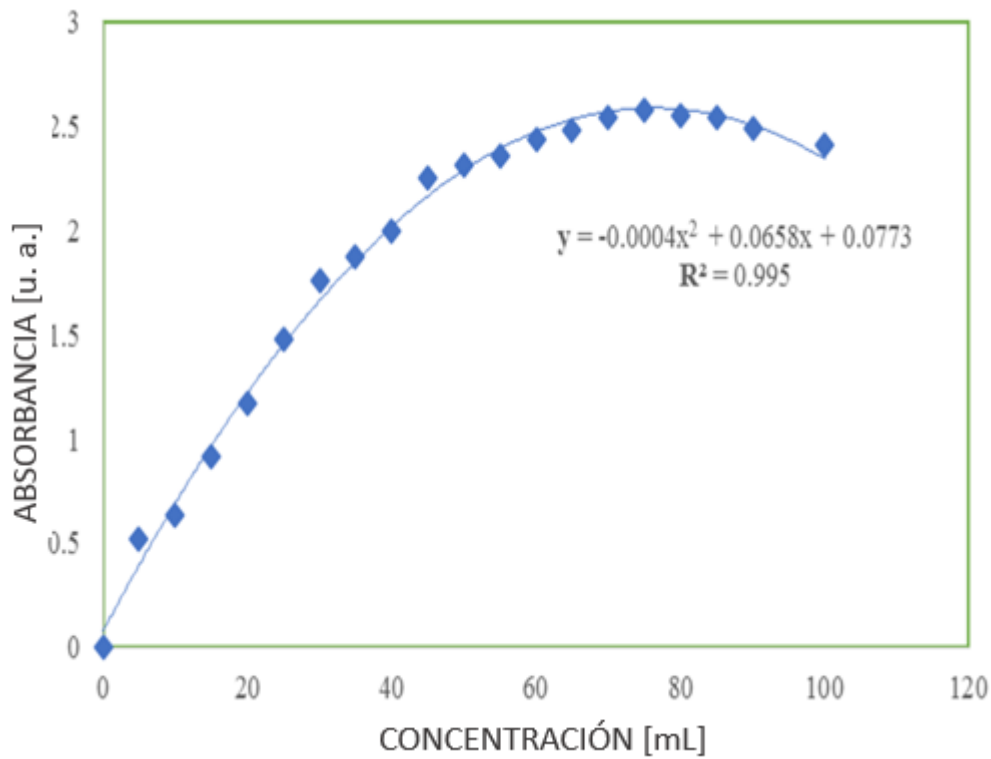


Figura 9. Curva de calibración de paracetamol.

Tabla 8. Método de mínimos cuadrados para la obtención de la curva de calibración de paracetamol a diversas concentraciones.

Concentración [mg/L] X	Absorbancia [u. a.] Y	XY	X ²	Y ²
5	0.521	2.605	25	0.271
10	0.638	6.38	100	0.407
15	0.917	13.755	225	0.840
20	1.168	23.36	400	1.364
25	1.482	37.05	625	2.196
30	1.76	52.8	900	3.097
35	1.875	65.625	1225	3.5156

Continuación Tabla 8.

40	2.001	80.04	1600	4.004
45	2.256	101.52	2025	5.089
50	2.315	115.75	2500	5.359
55	2.361	129.855	3025	5.574
60	2.44	146.4	3600	5.953
65	2.478	161.07	4225	6.140
70	2.545	178.15	4900	6.477
75	2.578	193.35	5625	6.646
80	2.548	203.84	6400	6.492
85	2.546	216.41	7225	6.482
90	2.493	224.37	8100	6.215
100	2.408	240.8	10000	5.798
$\Sigma = 955$	$\Sigma = 37.33$	$\Sigma = 2193.13$	$\Sigma = 62725$	$\Sigma = 81.925$

DETERMINACIÓN DE MÍNIMOS CUADRADOS

El método de mínimos cuadrados es usado para estudiar la naturaleza de la relación entre dos variables (concentración y absorbancia). Para la obtención de la ecuación matemática que relacionara los datos se utilizó este método, el cual se describe a continuación:

Se tomó como base la ecuación de la recta:

$$y = mx + b \text{Ecuación (1)}$$

Donde m y b , son determinados mediante las ecuaciones 2 y 3.

$$m = \frac{n\sum(xy) - \sum x \sum y}{n\sum x^2 - (\sum x)^2} \dots\dots\dots \text{Ecuación (2)}$$

$$b = \frac{\sum y \sum x^2 - \sum x \sum (xy)}{n\sum x^2 - \sum (x)^2} \dots\dots\dots \text{Ecuación (3)}$$

Al aplicar los datos resultantes de la Tabla 8 en la ecuación 2 y 3 se obtiene:

$$m = \frac{19(2193.1) - (955)(37.33)}{19(62725) - (955)^2} \dots\dots\dots \text{Ecuación (4)}$$

$$m = 0.022$$

$$b = \frac{(955)(81.925) - (955)(2193.13)}{19(62725) - (955)^2} \dots\dots\dots \text{Ecuación (5)}$$

$$b = -7.207150795$$

Sustituyendo los resultados obtenidos en la ecuación 4 y 5 en la ecuación 1, se obtiene la ecuación matemática siguiente:

$$y = mx + b$$

$$Y = 0.022x - 7.207150795 \dots\dots\dots \text{Ecuación (6)}$$

Finalmente, la eficiencia de degradación del contaminante (paracetamol) fue obtenida mediante la ecuación 7:

$$\% \text{ degradación} = \frac{C_1 - C_t}{C_1} \times 100\% \dots\dots\dots \text{Ecuación (7)}$$

Donde C_1 es la concentración inicial del contaminante y C_t es la concentración del contaminante en función del tiempo de tratamiento.

2.6.2 ESTUDIO CUALITATIVO

El estudio cualitativo consistió en la observación del color de las muestras antes y durante el tratamiento, esto fue efectuado debido a que el cambio de coloración es asociado con la generación de subproductos de la oxidación del paracetamol (Villota, 2014). En la Figura 10 se observa el líquido residual obtenido de algunos tratamientos efectuados.



Figura 10. Estudio cualitativo

2.7 CARACTERIZACIÓN DEL GENERADOR DE OZONO Y LÁMPARA ULTRAVIOLETA

En la figura 11 se observa la caracterización del generador de ozono (a) y de la lámpara ultravioleta (b). Para el caso específico del generador de ozono se utilizó un medidor para determinar su concentración. En la figura 11(a) se observa que inicialmente es inyectado 550 ppm de O_3 , no obstante, la concentración disminuye con el tiempo, hasta mantenerse constante en 350 ppm. Este efecto es atribuido al calentamiento del instrumento que conllevan a la disociación del ozono. Por otra parte, en la figura 11(b) se observa el espectro obtenido de la caracterización de la lámpara ultravioleta, en donde se comprobó la emisión en longitud de 254

nm la cual es necesaria para que se efectúen los procesos deseados como por ejemplo: la fotólisis del agua, la disociación del peróxido de hidrógeno y ozono. Estas caracterizaciones son abundadas en (Jaramillo, 2019).

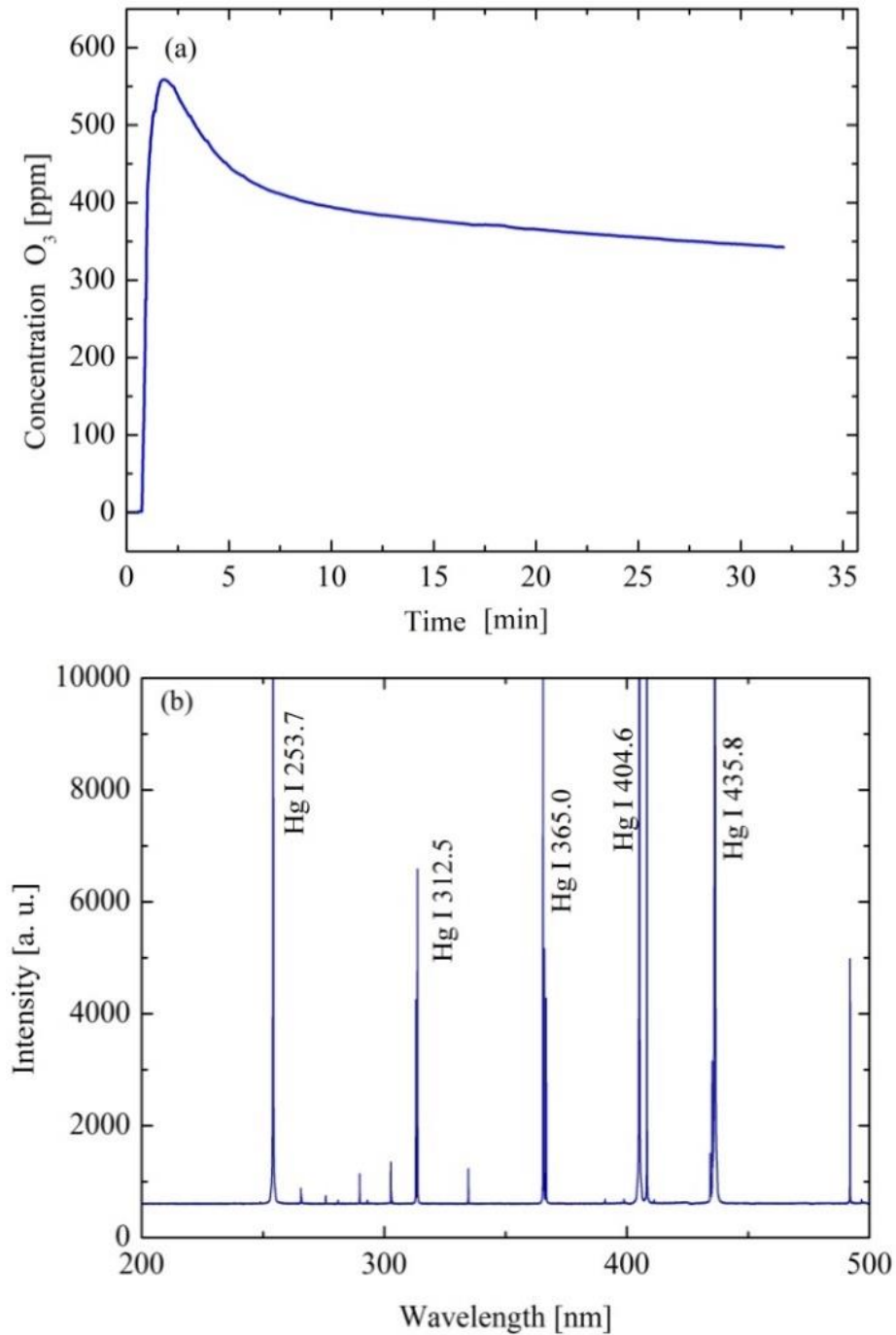


Figura 11. (a) Generación de ozono, (b) Espectro de emisión de la lámpara UV.

Capítulo 3.

Resultados y discusión

3.1 DESCRIPCIÓN GENERAL DE RESULTADOS

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos de la degradación de paracetamol mediante diversos agentes oxidantes como: el ozono, peróxido de hidrógeno y radiación UV, así como sus efectos sinérgicos. Inicialmente, se describen los resultados experimentales que consistieron en la determinación de la degradación obtenida, posteriormente, se presentan los resultados cualitativos correspondientes al cambio de coloración de las muestras antes y durante el tiempo de tratamiento.

Para entender cada uno de los procesos de oxidación, se describe brevemente como se oxida una molécula de paracetamol:

La molécula de paracetamol inicia su oxidación cuando se rompe el enlace entre el anillo aromático y el grupo amino, dando lugar a una molécula de fenol y una molécula de acetamida. La molécula constituida por el anillo aromático transcurriría de forma mayoritaria a través de anillos *di-* y *tri*-hidroxilados *para*-sustituidos (hidroquinona, hidroxihidroquinona), aunque también tendría lugar la formación de anillos *orto*-(catecol, pirogallol) y *meta*-sustituidos (resorcinol). Por otro lado, tiene lugar la ruptura del enlace entre el nitrógeno del grupo amino y el grupo *ceto*, generando una molécula de 4-aminofenol y ácido fórmico. Finalmente, puede tener lugar la hidroxilación de la molécula de paracetamol, en la configuración más estable, que correspondería a la sustitución de dos grupos hidroxilo en posición *orto*, en forma de 3-hidroxiacetaminofen. La degradación terminará generando ácido fórmico y acético que son ácidos biodegradables, pero de naturaleza refractaria que perdurarían en la mezcla de reacción. Si las condiciones del medio son lo suficientemente oxidante, se degradarían hasta agua con desprendimiento de CO₂ (Villota, 2014). Este mecanismo cinético se observa en la figura 12.

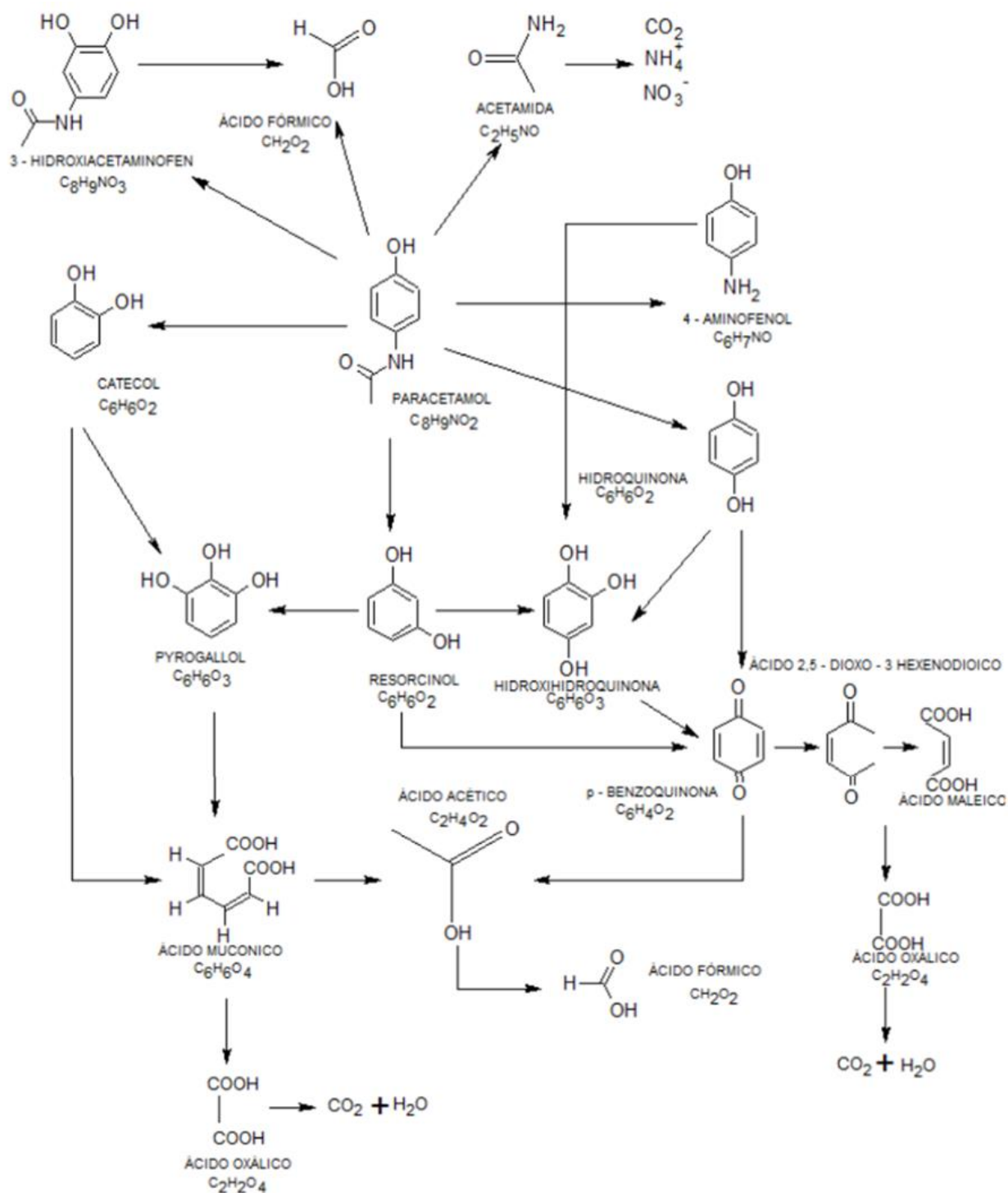


Figura 12. Mecanismo de degradación de paracetamol (Villota, 2014).

3.2 DEGRADACIÓN DE PARACETAMOL (ESTUDIO CUANTITATIVO)

A continuación, se presenta los resultados obtenidos de la oxidación de paracetamol utilizando diversos métodos de oxidación avanzada, los cuales son organizados con relación a los agentes utilizados.

3.2.1 Efecto de UV, O₃, y O₃ / UV

En la Tabla 9 y Figura 13 se observan los resultados obtenidos al utilizar UV, O₃ y su efecto sinérgico, en donde se observa que cuando fue utilizado únicamente UV se obtuvo una eficiencia de degradación del contaminante de hasta un 23%. Se observó un incremento en la eficiencia de degradación del 42% cuando fue utilizado O₃, sin embargo, al combinarlos se logró una eficiencia del paracetamol de hasta 82%. Es importante mencionar que los resultados fueron obtenidos mediante espectrometría UV-visible.

Tabla 9. Resultados de la degradación de paracetamol a 100 mg/L por UV, O₃, O₃/UV.

<i>Método</i>	<i>% de degradación</i>	<i>Tiempo de tratamiento</i>
<i>UV</i>	<i>23%</i>	<i>60 minutos</i>
<i>O₃</i>	<i>42%</i>	<i>60 minutos</i>
<i>O₃/UV</i>	<i>82%</i>	<i>60 minutos</i>

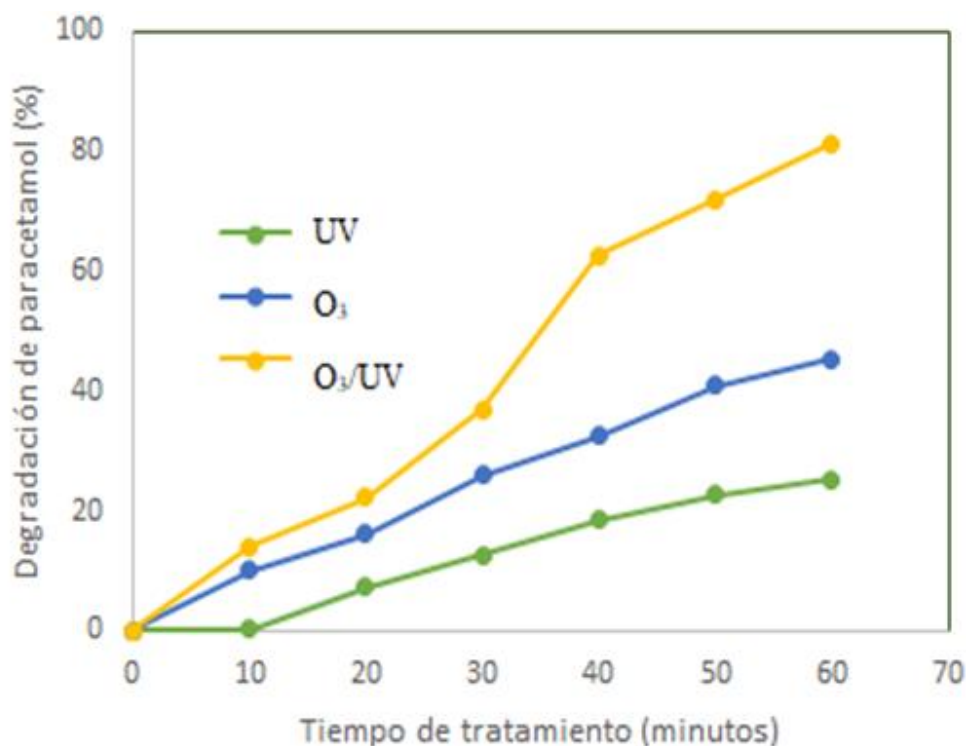


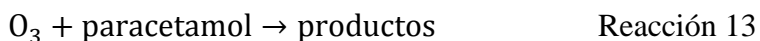
Figura 13. Resultados de la degradación de paracetamol a 100 mg/L por UV, O₃, O₃/UV.

En la figura 13 se observa que cuando es utilizado únicamente radiación ultravioleta, los resultados obtenidos son atribuidos a la fotólisis del agua, la cual consiste en ruptura de los enlaces químicos del agua por causa de energía radiante (UV) formando radicales $\cdot\text{OH}$ que a su vez colisionan con el contaminante y así poder lograr su degradación. Este proceso es efectuado por las siguientes reacciones (Macías, 2015; Herrera, 2017):

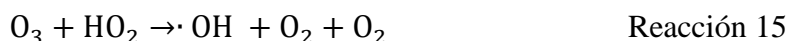
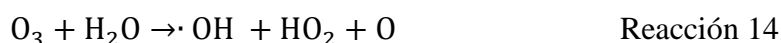


Por otra parte, cuando es utilizado ozono, existen dos posibles vías de oxidación del paracetamol:

- a) Vía directa: consiste en la colisión del ozono directamente con el contaminante (Reacción 13), se caracteriza por ser un mecanismo selectivo, es decir, las reacciones se favorecen dependiendo de la afinidad de las especies químicas en la matriz y el ozono (Hernández, 2016).



- b) Vía indirecta: se efectúa cuando el ozono se disocia en radicales $\cdot\text{OH}$ y posteriormente, colisiona con el contaminante para generar su oxidación (Reacción 14). También es posible generar otras especies químicas oxidantes que favorecen el proceso de degradación del paracetamol como el peróxido de hidrógeno, este mecanismo es efectuado mediante las reacciones químicas 15 y 16 (Emire, 2016).



Cuando son combinados ambos procesos son efectuados los mecanismos anteriormente descritos, por lo que se potencializa la degradación del paracetamol.

3.2.2 Efecto del H_2O_2

En la Tabla 10 y Figura 14, se observan los resultados obtenidos al adicionar H_2O_2 , es importante mencionar que se analizó el efecto del volumen inicial de H_2O_2 , para lo cual esta fue modificada en 1 mL, 2 mL y 3 mL.

En la figura 14 se observa el efecto de la variación inicial del H_2O_2 obteniendo mejores resultados cuando el volumen de H_2O_2 es incrementado, obtenido eficiencias de hasta 27.52%, 61.35% y 69.00% a 1mL, 2mL y 3mL de H_2O_2 respectivamente.

Tabla 10. Resultados de la degradación de paracetamol por H₂O₂.

<i>mL de H₂O₂</i>	<i>% de degradación</i>	<i>Tiempo de tratamiento</i>
1 mL	27.52%	60 minutos
2 mL	61.35%	60 minutos
3 mL	69.00%	60 minutos

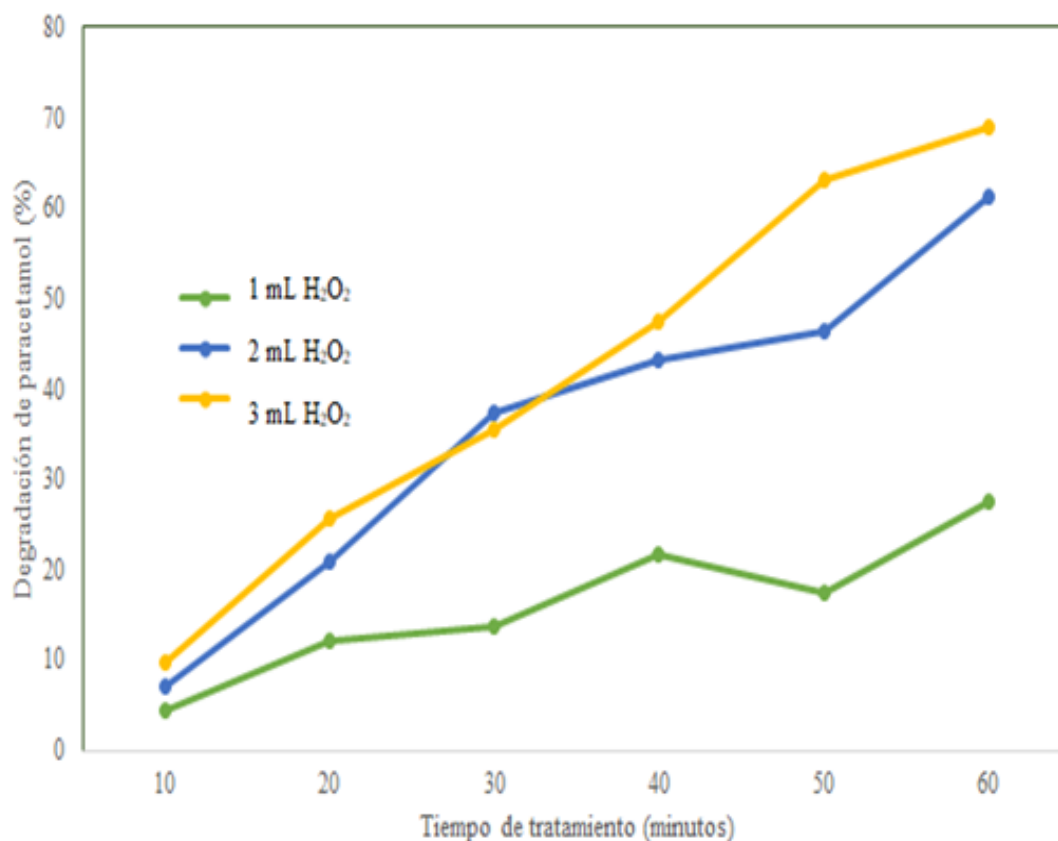
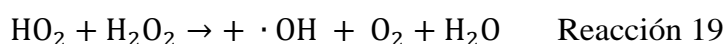


Figura 14. Resultados de la degradación de paracetamol a 100 mg/L por H₂O₂.

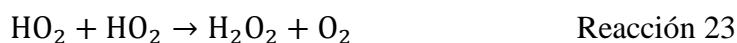
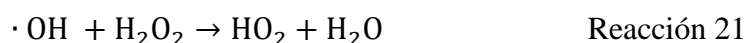
Los resultados pueden ser atribuidos a que al tener una mayor cantidad de H₂O₂ se garantiza una mayor generación de radicales ·OH y por lo tanto una mayor degradación de paracetamol. Así mismo, en la Figura 14, se observa el efecto del tiempo de tratamiento en donde para un volumen inicial de 3mL de H₂O₂ se obtuvieron mejores eficiencias de degradación cuando esta se

incrementó, no obstante, para el caso de 1 mL y 2 mL se observan pequeñas variaciones de la eficiencia de degradación con relación al tiempo de tratamiento, esto debido a que se ha demostrado que una cantidad excesiva de radicales $\cdot\text{OH}$, conlleva a la inhibición del proceso de degradación de paracetamol, favoreciéndose la recombinación entre los radicales $\cdot\text{OH}$.

Cuando únicamente es utilizado peróxido de hidrógeno, este es disociado, generando radicales $\cdot\text{OH}$, por otra parte, también puede colisionar con otras especies químicas como: metales de transición, álcalis, y óxidos metálicos, generando mayor cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$ que favorecen al proceso de degradación del paracetamol. Este mecanismo cinético se lleva a cabo principalmente por las siguientes reacciones químicas (Jiménez, 2011; Ali, 2017):



Diversos autores (Castañeda, 2014; Macías, 2015) han determinado que debe ser administrada una concentración óptima de H_2O_2 , ya que de lo contrario es posible se favorezcan mecanismos cinéticos inhibitorios, esto debido a generación en exceso de radicales activos ($\cdot\text{OH}$) que conllevan a la colisión entre sí y no con el analito, afectando el proceso de degradación de paracetamol. Es importante destacar, que esto fue observado en los resultados correspondientes a la degradación del fármaco y serán presentados posteriormente. El mecanismo de inhibición en la oxidación se efectúa principalmente por las siguientes reacciones químicas (Klavarioti, 2009; Castañeda, 2014):



3.2.3 Efecto del H₂O₂/ UV

En la Tabla 11 y Figura 15 se presentan los resultados obtenidos del efecto sinérgico de H₂O₂/UV en la degradación de paracetamol. Se obtuvieron eficiencias de hasta 76.22% cuando fue utilizado 1mL de H₂O₂/UV, 87.55% para 2mL de H₂O₂/UV y 70.18% adicionando 3 mL de H₂O₂/UV en un tiempo de tratamiento de 60 minutos.

Tabla 11. Resultados de la degradación de paracetamol por H₂O₂/UV.

<i>mL de H₂O₂</i>	<i>% de degradación</i>	<i>Tiempo de tratamiento</i>
<i>1 mL</i>	<i>76.22%</i>	<i>60 minutos</i>
<i>2 mL</i>	<i>87.55%</i>	<i>60 minutos</i>
<i>3 mL</i>	<i>70.18%</i>	<i>60 minutos</i>

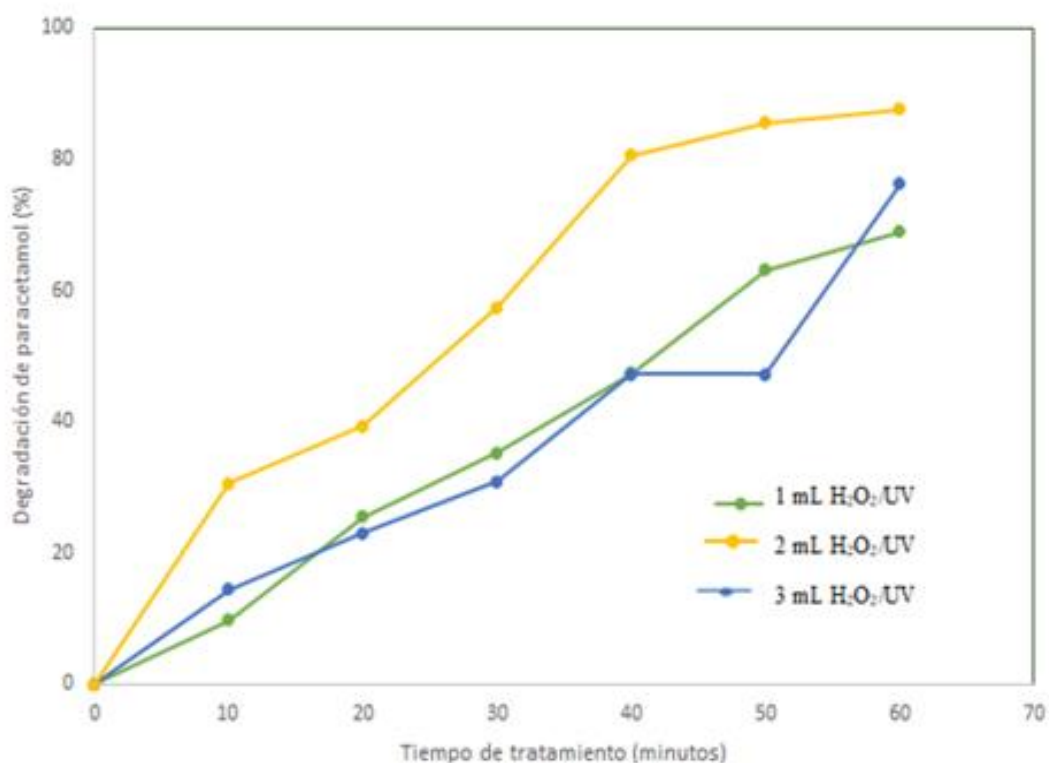


Figura 15. Resultados de la degradación de paracetamol a 100 mg/L por H₂O₂/ UV.

En la Figura 15 se observa que el efecto del tiempo de tratamiento al igual que los casos anteriores el efecto es positivo en la obtención de mejores eficiencias. Así también, se observa el efecto del volumen inicial del H_2O_2 , en donde comparando la adición de 1 mL y 2 mL se obtienen mejores eficiencias de degradación del paracetamol, esto debido a lo anteriormente explicado con relación a la generación de una mayor cantidad de radicales $\cdot OH$, no obstante, al incrementar el volumen inicial a 3mL la eficiencia disminuyó, por lo que, se requiere de una dosis óptima de H_2O_2 de lo contrario el proceso de oxidación es afectado.

Por otra parte, se observó que la combinación de H_2O_2/UV , potencializa la obtención de mejores resultados en comparación con la utilización individual del agente oxidante y la radiación ultravioleta.

La combinación de peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta, potencializan la generación de radicales $\cdot OH$ que como se ha mencionado con anterioridad (fotólisis del agua y disociación de H_2O_2) son requeridos para la degradación del paracetamol. No obstante, al utilizar de forma sinérgica ambos métodos, es posible acelerar la disociación del H_2O_2 y favorecer la degradación del paracetamol, este último proceso se lleva a cabo principalmente por la reacción 24 (Jiménez, 2011; Ali, 2017).



3.2.4 Efecto del H_2O_2/O_3

En la Tabla 12 y Figura 16 se observan los resultados obtenidos en la degradación de paracetamol utilizando de forma sinérgica H_2O_2/O_3 en donde al igual que en los casos anteriores se evaluó el efecto del volumen inicial de H_2O_2 .

Se obtuvieron eficiencias de hasta 87%, 97.85% y 99.11% para 1 mL, 2 mL y 3 mL de H_2O_2 respectivamente. En la figura 16 se observa el efecto del tiempo de tratamiento y volumen inicial de H_2O_2 , donde para 1mL y 2 mL de H_2O_2/O_3 en los primeros 15 minutos no se observa un efecto considerable de ambas variables, no obstante, para tiempo mayores y para los tres casos de estudio se observa un efecto positivo del incremento del tiempo de tratamiento y al aumentar el volumen del H_2O_2 para la obtención de mejores eficiencias de degradación del paracetamol.

Por otra parte, comparando los resultados con los casos anteriores de estudio, puede observarse que mediante la combinación de estos agentes oxidantes se incrementó la eficiencia de oxidación del fármaco, esto debido a que se favorecen diversos mecanismos cinéticos que conllevan a la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ y, por tanto, la degradación del contaminante, estos explicados en la sección 3.2.5.

Tabla 12. Resultados de la degradación de paracetamol a 100 mg/L por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$.

<i>ml de H_2O_2</i>	<i>% de degradación</i>	<i>Tiempo de tratamiento</i>
1 mL	87.00%	60 minutos
2 mL	97.85%	60 minutos
3 mL	99.11%	60 minutos

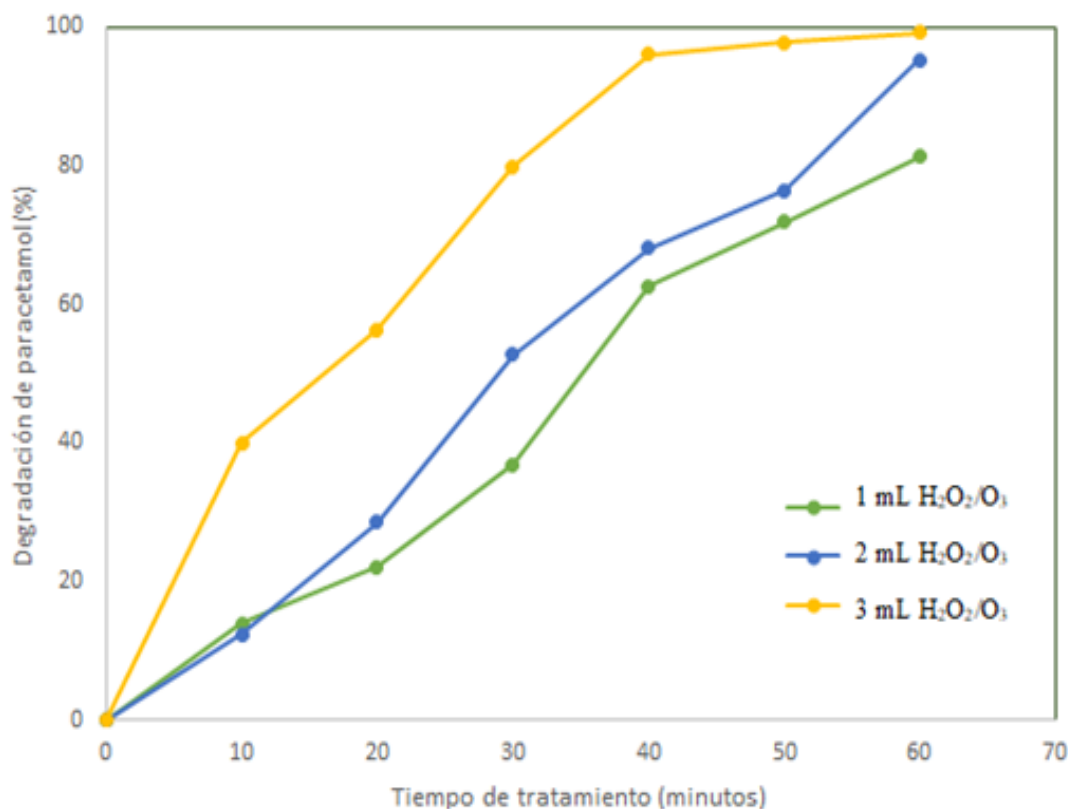
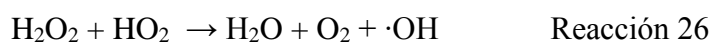
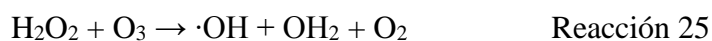


Figura 16. Resultados de la degradación de paracetamol por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$.

Al utilizar peróxido de hidrogeno y ozono, se promueve la vía indirecta del este último, es decir, la disociación del ozono y así la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, además que se generan otras especies oxidantes como el peróxido de hidrógeno que como se mencionó anteriormente, favorece la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ y por tanto la degradación del paracetamol. Este mecanismo cinético, es efectuado principalmente por las siguientes reacciones químicas (Jiménez, 2011; Ali, 2017):



3.2.5 Efecto del H_2O_2 /UV/ O_3

Se efectuó el análisis sinérgico de dos agentes oxidantes y radiación ultravioleta en la degradación de paracetamol, los resultados son observados en la tabla 13 y figura 17. Al igual que el caso anterior se observa un efecto positivo en la obtención de mejores eficiencias cuando se incrementa el tiempo de tratamiento y el volumen inicial de H_2O_2 , no obstante, para tiempos mayores de 40 minutos de tratamiento no se observa una tendencia del volumen inicial de H_2O_2 . Se obtuvieron eficiencias de hasta 98.76% para 1 mL de H_2O_2 /UV/ O_3 , 99.99% para 2 mL de H_2O_2 /UV/ O_3 y 97.03% para 3 mL de H_2O_2 /UV/ O_3 , por lo que la utilización sinérgica tiene un efecto positivo para la obtención de mejores resultados en la degradación del paracetamol.

Tabla 13. Resultados de la degradación de paracetamol por H_2O_2 /UV/ O_3 .

<i>mL de H_2O_2</i>	<i>% de degradación</i>	<i>Tiempo de tratamiento</i>
<i>1 mL</i>	<i>98.76%</i>	<i>60 minutos</i>
<i>2 mL</i>	<i>99.99%</i>	<i>60 minutos</i>
<i>3 mL</i>	<i>97.03%</i>	<i>60 minutos</i>

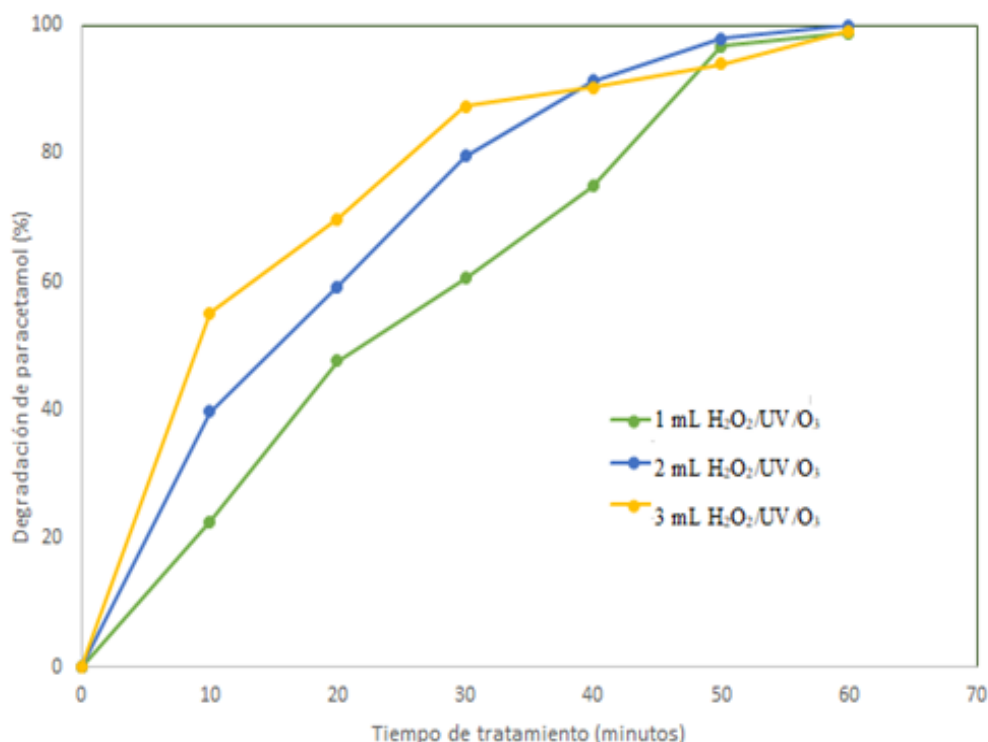


Figura 17. Resultados de la degradación de paracetamol por $H_2O_2 / UV / O_3$.

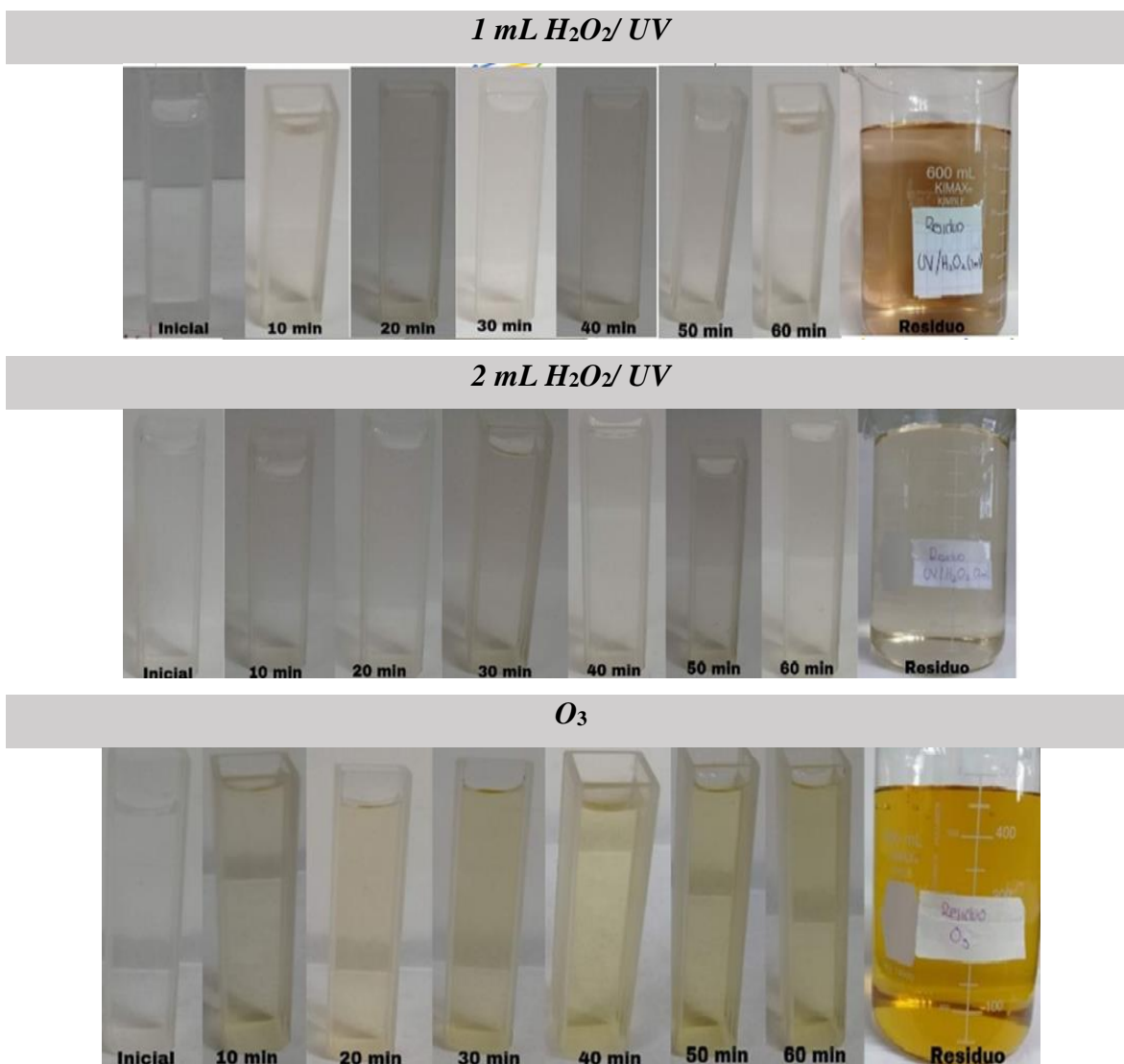
3.3 ESTUDIO CUALITATIVO DE LA OXIDACIÓN DE PARACETAMOL

El estudio cualitativo, consistió en la observación del cambio de la coloración de las muestras antes, durante y después del tratamiento aplicando los diversos métodos de oxidación avanzada. En la tabla 14 se presentan algunos de los casos más representativos. Algunos autores han determinado que la variación de color dentro de un proceso de oxidación avanzada es importante, ya que este cambio, puede deberse a la generación de subproductos que se llevan a cabo en la reacción.

En la Tabla 14 se observaron diversos cambios de coloración del líquido residual. Estudios realizados por Villota, [2018] determinaron que una coloración marrón intensa corresponde a la generación de subproductos como hidroquinona observado en este trabajo cuando se utilizó H_2O_2/UV , mientras que una coloración con menor intensidad (amarillo) corresponde a la

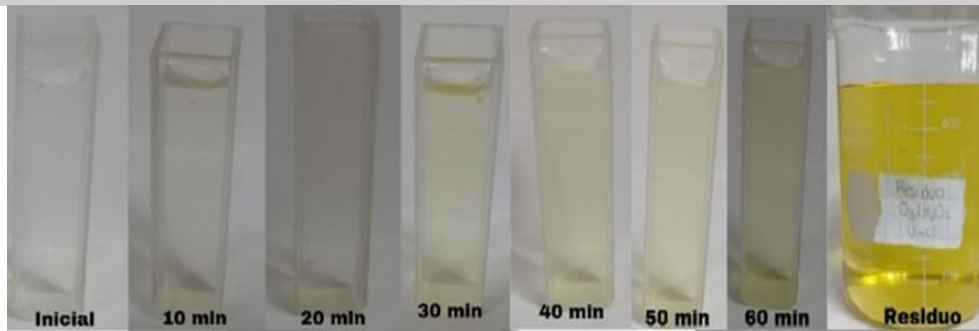
generación de subproductos de la oxidación como ácidos carboxílicos como se observa para O_3 y UV, así mismo, cuando se obtiene una solución incolora o cristalina la reacción llegó a la mineralización, lo que quiere decir, que la reacción tuvo un mayor nivel de oxidación del contaminante como es el caso de $H_2O_2/O_3/UV$, lo cual coincide con la mayor degradación obtenida en el estudio cuantitativo.

Tabla 14. Variación de color de muestras en función del tiempo de tratamiento.

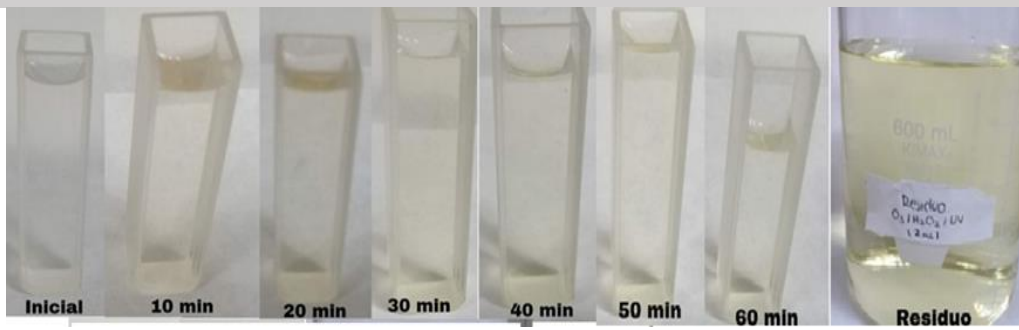


Continuación de la Tabla 14

1 mL H₂O₂/O₃



2 mL H₂O₂/O₃/UV



Conclusiones

- La aplicación de los procesos de oxidación avanzada son una alternativa para el tratamiento de contaminantes emergentes, ya que no existe normatividad que los regule, especialmente los fármacos que se han convertido en los últimos dos años en los productos más vendidos debido a la contingencia sanitaria que se vive hoy en día.
- Se realizó la degradación de paracetamol en solución acuosa, para lo cual se realizó un análisis cuantitativo que consistió en determinar la eficiencia de degradación al utilizar diversos agentes oxidantes, radiación ultravioleta y su efecto sinérgico, así también, se realizó un análisis cualitativo en el cual se observó la variación de la coloración de la muestra antes, durante y después del tratamiento, lo cual está relacionado con la formación de subproductos de la oxidación de paracetamol.
- Para los diversos procesos de oxidación avanzada utilizados, fue observado que el incremento del tiempo de tratamiento tiene un efecto favorable en la obtención de mejores eficiencias de degradación.
- Los resultados obtenidos cuando se utilizaron únicamente un agente oxidante o radiación ultravioleta fueron menores en comparación al utilizar la combinación de estos, por lo que se concluye que un efecto positivo del efecto sinérgico de los métodos utilizados.
- Se obtuvo una eficiencia de degradación de hasta 99.99% de paracetamol al combinar diversos agentes oxidantes (2 mL H₂O₂/O₃/UV). Los resultados son atribuidos a la generación de radicales ·OH los cuales tienen un alto potencial de oxidación que conllevaron a la degradación del paracetamol.
- Se observó un efecto favorable de la adición de H₂O₂, sin embargo, cuando está en exceso son generadas reacciones inhibitorias.

- Se observó un cambio de coloración de las muestras antes y después del tratamiento, asociados con los productos de la oxidación. De forma global el cambio de coloración inicia a un marrón asociado a la formación de grupos de hidroquinonas, posteriormente, existe un cambio a amarillo lo que está relacionado a la formación de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, concluyendo en una coloración transparente, lo que indica una máxima oxidación y mineralización.

Referencias

- Abreu Zamora M. A., González Labrada K., Robaina León Y., Valdés-Callado M., Saborit-Sánchez I., Jáuregui-Haza U. J., (2016). Degradación del paracetamol por radiación ultravioleta y solar en un reactor plano de canal abierto a escala de banco. *CENIC Ciencias Químicas*. 47, 93-102.
- Alí Edrees W. H., Mohammed Abdullah Q. Y., Alí Gamal A. K., Mohamed Naji K., (2017). A review on comparative study between the physicochemical and biological processes for paracetamol degradation. *Universal Journal of Pharmaceutical Research*. 2, 12-21.
- Aparna, K., y Dhanya, A. (2016) Synthesis and Evaluation of TiO₂/Chitosan based hydrogel for the Adsorptional Photocatalytic Degradation of Azo and Anthraquinone Dye under UV Light Irradiation. *Procedia Technology*. 1, 611 -618.
- Barliza D. L., Torres D. L., (2018). Evaluación de los procesos de oxidación avanzada: Fenton, UV/H₂O₂. y foto-Fenton para la degradación de clorpirifós en aguas residuales a nivel laboratorio en la universidad de Cartagena. TESIS. Fundación universidad de américa, facultad de ingenierías. Bogotá.
- Barbosa, A., y Castro, I. (2012). Estudio catalítico comparativo de los sistemas TiO₂ y Nb₂O₅ · 3H₂O en la degradación de cianuro en función de tipo de oxidante. *Ingeniería y Ciencia*, 8(16), 257-280.
- Carbajo, Jaime. (2013). Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂. *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)*. 2, 26-36.
- Carvajal, A., Jiménez L., y Arias V, Albeiro H (2013) Evaluación de la degradación por Fotocatálisis Heterogénea del Ácido 3,5-dinitrosalicílico. Escuela de Química, universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia. 207-211.
- Castañeda Jiménez A. C., (2014). Procesos de oxidación avanzada aplicados en el tratamiento de aguas de la industria del petróleo. Tesis de especialista. Escuela Colombiana de Ingeniería “Julio Garavito”. Colombia.

- Castro C. Reyes S. (2011). Effect of the synthesis variables of TiO_2 on the photocatalytic activity towards the degradation of water pollutants. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 57, 49-56.
- Chamorro B. J., Marín C. P., (2018). Evaluación de un reactor fotocatalítico solar de película descendiente para degradar residuos de acetaminofén con TiO_2 soportado. TESIS. Universidad de Cartagena.
- Chávez I. G., (2017). Diseño e implementación de un sistema de tratamiento de Aguas residuales. *Ciencias Industriales*, 3(1), 536-560.
- Cohen U. D., (2012). Aplicación de la fotocatalisis heterogénea solar para la degradación de residuos farmacéuticos en efluentes líquidos. Universidad de Cartagena. TESIS.
- Contreras, R.E., García, R., Sandoval, G., Burgueño, G. del C., García, a., Moctezuma, E., y Perea D.A. (2009). Degradación fotocatalítica de azul de metileno en aguas residuales utilizando TiO_2 como catalizador. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 5 (2): 86-91.
- Cruz, G., Julcour, C., y Jauregui, U. (2017). El estado actual y perspectivas de la degradación de pesticidas por procesos avanzados de degradación. *Revista Cubana de Química*, 29 (3), 492-516.
- Cruz M. R., González L. A., Luga C. (2020). Oxidación avanzada de Paracetamol mediante irradiación ultrasónica y estudio teórico del mecanismo de degradación. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*. 6(6), 1-20.
- Díaz E., Alavarado A. R., Camacho K. E., (2012). El tratamiento de agua residual doméstica para el desarrollo local sostenible: el caso de la técnica del sistema unitario de tratamiento de aguas, nutrientes y energía (SUTRANE) en San Miguel Almaya, México. *Revista Quivera*, 14(1), 78-97.
- Doménech X., Jardim W. F., Litter M. I., (2004). Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes. ResearchGate, 1-26.

- Duran H. Cordoba L. (2007). Análisis de estabilidad del reactor PFTR para una reacción con cinética de primer orden utilizando la funcional de Lyapunov. *Revista Ingeniería e Investigación*. 27, 115-122.
- Emire Z., Yabalak E., Gormez O., Gizir Ahmet Murat., (2016). Solubility and degradation of paracetamol in subcritical water. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 82(1), 99-106.
- Fernández A. (2012). El agua: un recurso esencial. *Química viva*, 11 (3), 147-170.
- Forero J. E., Ortiz O. P., Rios F., (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *Ciencia Tecnología y Futuro*. 3(1), 97-109.
- García C., Gortáres P., Drogui, P., (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Química viva*, 10 (2), 96-105.
- García M., Montes de Oca Y., Salomón S., (2013). Control de la calidad y estudio de estabilidad del paracetamol gotas orales 100 mg/ml. *Revista cubana de farmacia*. 47(1), 17-28.
- Garces I. Hernández M., (2006). Comparación de los tratamientos con TiO_2 y $FeCl_3$ para aguas residuales coloreadas textiles. *Revista Lasallista de Investigación*, 3(2), 25-33.
- Garcés, L., Mejía, E., y Santamaría, J. (2010). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales, *Salista de investigación*, 1(1), 83-92
- González de la Cruz N., (2013). Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante Procesos de Oxidación Avanzada. Tesis Doctorado. Universidad de Barcelona. Barcelona.
- Gil M.J., Soto A. M., Usma J. I., Gutiérrez O. D., (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*. 7(2), 52-73.
- Giménez B. N., Schenone, A., (2018). Estudio de la degradación foto-Fenton del analgésico Paracetamol en agua para condiciones de pH natural. *Revista de la Universidad nacional de Cuyo. Argentina*, 1, 1-15.
- Guadarrama R., Kido J., Roldan G., Salas M., (2016). Contaminación del agua. *Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales* 2(5), 1-10.

- Herrera Corona C. E., (2013). Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de México. México.
- Hernández-Cortez E. (2016). Acetaminofén: el medicamento más usado en pediatría. *Anestesia en México*. 28(3), 1-5.
- Jaramillo-Sierra, B., Mercado-Cabrera, A., Hernández-Arias, A. N., Peña-Eguiluz, R., López-Callejas, R., Rodríguez-Méndez, B. G., y Valencia-Alvarado, R.. (2019). Methylene blue degradation assessment by advanced oxidation methods. *Journal of applied research and technology*, 17(3), 172-179.
- Jiménez Cartagena C. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos. *Lasallista de investigación*. 8(2), 143-153.
- Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*. 35, 402-417.
- Macias Cedeño J. E., (2015). Degradación del paracetamol por medio de la aplicación de procesos avanzados de oxidación en aguas contaminadas. Tesis de licenciatura. Universidad de Guayaquil. Ecuador.
- Mass K., y Medrano Y., (2013). Tratamiento de aguas residuales a partir de digestión anaerobia. *Universidad de San Buenaventura Cartagena*. 1, 1-17.
- Mathon, Coquery M., Liu Z., Penru Y., Guillon A., Esperanza M., Miége C., (2021). Ozonation of 47 organic micropollutants in secondary treated municipal effluents: Direct and indirect kinetic reaction rates and modeling. *Chemosphere*, 1, 1-12.
- Moreno V., Martínez J. M., Kravzov J., Pérez L. A., Moreno C., Altagracia M., (2013). Los medicamentos de receta de origen sintético y su impacto en el medio ambiente. *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*. 44 (4), 17-29.
- Peón J. (2007). El agua, una sustancia tan común como sorprendente. *Ciencia*, 1, 17-25.

- Quintuña Tene J. M., Samaniego Gomezcoello M. C., (2016). Evaluación fisicoquímica y microbiológica del agua potable de la planta potabilizadora del Cantón Chordeleg. Tesis de licenciatura. Universidad de Cuenca. Ecuador.
- Rodríguez T., Botelho D., Cleto E., (2008). Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. 46, 24-38.
- Rubio Arias H. O., Balderrama Terrazas L. R., Burrola Barraza E., Aguilar Palma N., Saucedo Terán R. A., (2007). Niveles de contaminación del agua potable en la cabecera municipal de Ascención, Chihuahua, México. *Nova Scientia*. 7(14), 178-201.
- Villota N., Camarero L. M., Lomas J. M., García G., (2014). Análisis del mecanismo de oxidación de paracetamol con reactivo Foto-Fenton. *Aguas residuales*. 1-4.
- Villota N., Lomas J. M., Camarero L. M., (2018). Kinetic modelling of water-color changes in a photo-Fenton system applied to oxidate paracetamol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 356, 573-579.