

**EVALUACIÓN DE UN REACTOR FOTOCATALÍTICO SOLAR DE PELÍCULA
DESCENDENTE PARA DEGRADAR RESIDUOS DE ACETAMINOFÉN CON
TiO₂ SOPORTADO**



BRENDA JULIANA CHAMORRO ROMERO

CINDY PAOLA MARÍN RODRÍGUEZ

**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CARTAGENA-BOLÍVAR D.T.C
ENERO DE 2013**

**EVALUACIÓN DE UN REACTOR FOTOCATALÍTICO SOLAR DE PELÍCULA
DESCENDENTE PARA DEGRADAR RESIDUOS DE ACETAMINOFÉN CON
TiO₂ SOPORTADO**

**BRENDA JULIANA CHAMORRO ROMERO
CINDY PAOLA MARÍN RODRÍGUEZ**

**Proyecto de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico**



Director del proyecto

Ph.D. JOSE ANGEL COLINA MARQUEZ

**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA DE INGENIERIA QUIMICA
CARTAGENA DE INDIAS, D.T y C**

2013

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a Dios principalmente por permitirnos no desfallecer durante el transcurso de este proyecto tan arduo y lleno de dificultades. Agradecemos enormemente a la Universidad de Cartagena, que han hecho posible la realización de esta investigación facilitando el espacio adecuado para desarrollarla en los laboratorios de Química y Farmacia, Ingeniería Química e Ingeniería de Alimentos que pusieron a nuestra disposición toda clase de instrumentos y equipos necesarios para culminar de manera satisfactoria el proyecto de tesis. Agradecemos de manera especial y sincera a nuestro tutor Ph.D. José Ángel Colina Márquez por su apoyo incondicional y confianza en nuestro trabajo y su capacidad para aclarar cualquier inquietud presentada.

Muchas gracias al señor Joseph Dussaud quien representando a la empresa Ahlstrom hizo un aporte importante a nuestra investigación al donar el catalizador utilizado para realizar los ensayos, también queremos agradecer al Docente Jairo Mercado y al estudiante Luis Alfredo Utria del Programa Química Farmacéutica por brindar su total apoyo en la ejecución de las pruebas HPLC sugeridas para mayor confiabilidad en este trabajo de grado.

Nuestro más sincero agradecimiento a todos los docentes del programa de Ingeniería Química que con su cariño y dedicación nos brindaron apoyo moral y académico forjándonos como personas integra a lo largo de la carrera profesional.

DEDICATORIA

Dedico con mucho amor este trabajo primordialmente a Dios, por haberme permitido llegar hasta este punto, haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad, misericordia y amor para toda mi familia.

A mi madre Carmen Rodríguez Jiménez, por haberme dado la vida hasta este punto, apoyándome en todo momento, por tu amor, por tus consejos, tus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero sobre todo por enseñarme que todo triunfo en la vida se logra con verreaquera, quiero dedicarte este triunfo madrecita de mi alma y decirte que te amo. A mi padre Juan Ricaurte Marín Carmona, por tus ejemplos de perseverancia y constancia que te caracterizan y que me has infundado siempre, por el valor mostrado para salir adelante a pesar de tus dificultades físicas y por tu amor. A mi hermana Erika Patricia Marín Rodríguez, por haber sido mi amiga-confidente desde que tengo uso de razón, hasta este momento, gracias por tus buenos consejos y apoyo incondicional, quiero dedicarte este triunfo para que te sientas orgullosa de mí. A mis demás hermanos, sobrinos y mi novio José Luis Caro Orozco a quien amo con el alma por haber sido uno de los motivos de querer triunfar en la vida.

A todos los profesores que formaron parte de mi preparación como ingeniera química, en especial a mi tutor Ph.D. José ángel Colina Márquez por su apoyo incondicional y a mis amigos Alfonso Salamanca Echeverri, Juan Carlos Orozco, Heidy Bonfante, Brenda Chamorro, David Cueto y Aníbal Alviz, quienes en conjunto nos apoyamos en nuestra formación profesional y que hasta ahora, seguimos siendo amigos.

Con muchísimo amor

Cindy Paola Marín Rodríguez

DEDICATORIA

Este trabajo de grado es dedicado especialmente a Dios que con su infinita bondad y sabiduría nunca me desamparó, que aun cuando perdía la Fé en algo, buscaba la manera de demostrarme que seguía a mi lado, en momentos de tristeza me daba razones para sonreír, me premió con una gran familia, con unos amigos incondicionales y colocando en mi camino ángeles maravillosos. A mi familia muchísimas gracias por su paciencia, he aquí el fruto de ello, gracias por confiar ciegamente y apoyar cada una de mis decisiones; a mi madre Bessy Romero Martínez, que no solo es una gran mujer, sino esposa, hermana e hija maravillosa, gracias por enseñarme la grandeza de tu corazón, tu lucha y perseverancia. A mi padre Julio Chamorro Domínguez, gracias por apoyarme y siempre dispuesto a proteger mis intereses, por enseñarme a actuar con ética, y responsabilidad a lo largo de mi camino, gracias a los dos por sus palabras de aliento. A mis hermanos Brandon Chamorro y Brayan Chamorro que siempre están dispuestos a depositar su total confianza en mí, este triunfo de la vida se los dedico con todo mi corazón porque son mi razón de vivir. A todos mis primos, tías, tíos, a mis abuelas Narciza Martínez y Olga Domínguez, que aun en la angustia son tan especiales, que logran en mí una visión distinta del mundo, que con sus chistes, reuniones familiares, y demás me hacen tan feliz. Un agradecimiento especial a mi segundo hogar conformado por Seny Romero, Roberto Coavas, Robert Coavas, el pequeño Santiago Coavas y Susana Coavas, gracias por recibirme y quererme de la manera en que lo hacen. Por supuesto, a mis amigos y compañeros de toda esta travesía muchas gracias, pues me acogieron en sus corazones y me brindaron apoyo, formando una gran familia, a Onix Cerro, Ángel Orozco, David Cueto, Aníbal Alviz, Jair Solano, Elvis Flórez, Luz Garcés, Alfonso Salamanca, Juan C. Orozco, Luis Aznate, Gina Butrón, Days Bohórquez, Jefferson Chávez, Yerson Salgado y mi compañera de batalla Cindy Marín. A mi tutor José A. Colina por su constancia y colaboración inacabable.

Brenda Juliana Chamorro Romero

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	11
1. MARCO DE REFERENCIA	14
1.1 ANTECEDENTES	14
1.2 ESTADO DEL ARTE	15
1.3 MARCOTEÓRICO	16
1.3.1 Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)	16
1.3.2 Fotocatálisis heterogénea	19
1.3.2.1 Desinfección del agua por fotocatálisis heterogénea	20
1.3.3 Fármacos	20
1.3.4 Modelo de Langmuir-Hinshelwood	22
2. OBJETIVOS	24
2.1 OBJETIVO GENERAL	24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3. METODOLOGÍA	25
3.1 RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN	25
3.1.1 Fuentes de información secundaria	25
3.1.2 Variables	25
3.2 PRUEBAS PRELIMINARES	26
3.2.1 Fotólisis directa	27
3.2.2 Prueba de adsorción	27
3.3 MATERIALES Y MÉTODOS	28
3.3.1 Dióxido de titanio como catalizador soportado	28

3.3.2 Fármaco (acetaminofén).....	28
3.4 REACTOR FOTOCATALÍTICO SOLAR	29
3.5 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	30
3.6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	32
3.6.1 Obtención de la muestra en la cual se encuentra el fármaco objeto de estudio (acetaminofén).....	32
3.6.2 Determinación de la concentración del acetaminofén.....	32
3.6.3 Recolección y análisis de las muestras	33
3.7 MAXIMIZACIÓN DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN	34
4. RESULTADOS: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.....	35
4.1 RESULTADOS DE PRUEBAS PRELIMINARES.....	35
4.1.2 Fotólisis directa.....	35
4.1.3 Prueba de adsorción.....	36
4.2 FOTOCATÁLISIS SOLAR HETEROGÉNEA.....	41
4.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE VARIANZA (ANOVA) PARA LA DEGRADACIÓN DE ACETAMINOFÉN.....	42
4.3.1 Incidencia de la concentración inicial de acetaminofén sobre la degradación del fármaco (acetaminofén).....	43
4.3.2 Incidencia del pH inicial sobre el porcentaje de degradación de acetaminofén	45
4.4 EFECTOS ESTIMADOS PARA LA DEGRADACIÓN DE ACETAMINOFÉN (DIAGRAMA DE PARETO)	49
4.5 MAXIMIZACIÓN DE LA RESPUESTA.....	52
4.6 VERIFICACIÓN DEL PROGRAMA STATGRAPHICS CENTURIÓN XVI	53
CONCLUSIONES	56

RECOMENDACIONES.....57
REFERENCIAS58
ANEXOS.....63

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Tecnologías Avanzadas de Oxidación.....	17
Tabla 2. Variables del proceso fotocatalítico	26
Tabla 3. Diseño experimental	31
Tabla 4. Valores codificados	31
Tabla 5. Datos de absorbancia durante la prueba de adsorción	38
Tabla 6. Concentración final del acetaminofén con respecto al tiempo.....	39
Tabla 7. Datos de fotocátalisis solar heterogénea.....	42
Tabla 8. Análisis de varianza para degradación de acetaminofén.....	43
Tabla 9. Efectos estimados para degradación de acetaminofén según el diagrama de pareto (%).....	51
Tabla 10. Efectos estimados de degradación de acetaminofén para hallar la respuesta máxima.	52
Tabla 11. Datos de prueba experimental que ratifica la confiabilidad del método de superficie de respuesta.	54
Tabla A1. Datos absorbancia del fármaco con una longitud de onda de 243 nm.	63
Tabla D1. Relación de pH de 4.4 con respecto al tiempo.....	67
Tabla E1. Datos arrojados para la interpretación de la Figura E1	68
Tabla E2. Datos arrojados para la interpretación de la Figura E2	69
Tabla E3. Datos arrojados para la interpretación de la Figura E3	70

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. N-(4-Hidroxifenil) Acetamida (Acetaminofén).....	21
Figura 2. Segmento de dióxido de titanio (TiO ₂)	28
Figura 3. Acetaminofén comercial.....	29
Figura 4. Reactor solar de placa plana inclinada	29
Figura 5. Preparación de la concentración inicial de acetaminofén	32
Figura 6. UV-vis Scanning Spectrophotometer (Spectro UV-2650)	33
Figura 7. Centrifuga Universal PLC-012E	34
Figura 8. Fotólisis directa	36
Figura 9. Pruebas de adsorción	37
Figura 10. Resultados a 30 y 60 ppm	40
Figura 11. Molécula de acetaminofén ocupando el mayor numero de sitios activos del TiO ₂	45
Figura 12. Comportamiento del proceso de degradación a pH ácido.	46
Figura 13. Tendencia de pH en el proceso	47
Figura 14. Mecanismo de formación del par electrón-hueco en la superficie del TiO ₂	49
Figura15. Diagrama de pareto sobre los efectos incidentes en el proceso de degradación de acetaminofén	50
Figura 16. Efectos principales para degradación de acetaminofén.....	51
Figura 17. Superficie de respuesta para degradación de acetaminofén	53
Figura A1. Curva de calibración del acetaminofén.....	63
Figura E1. Solución estándar de acetaminofén a 60 ppm.....	68

Figura E2. Tiempo de retención del acetaminofén a 2000 J/m².....69

Figura E3. Tiempo de retención del acetaminofén a 8000 J/m².....70

ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Absorbancia en condiciones normales del acetaminofén.....	63
Anexo B. Cálculo porcentaje de degradación para la prueba de adsorción a 30 y 60 ppm.	64
Anexo C. Cálculo de las concentraciones iniciales y finales de cada solución.	64
Anexo D. Datos utilizados para relacionar un pH ácido de 4.4 con el tiempo transcurrido del proceso.....	67
Anexo E. Análisis de HPLC para las muestras finales	68

NOMENCLATURA

y , Concentración de acetaminofén (ppm)

x , Absorbancia

r , Velocidad de reacción (mg / L min)

k , Constante de velocidad de reacción $\mu\text{M min}^{-1}$

k_a , Constante de adsorción min^{-1}

k_d , Constante de desorción min^{-1}

θ , Fracción de superficie recubierta $\mu\text{M g}^{-1}$

b_A , Coeficiente de adsorción de acetaminofén en el sólido

C_A , Concentración de acetaminofén (ppm)

$y_1 = C_0$, Concentración inicial de acetaminofén (ppm)

$y_2 = C$, Concentración final de acetaminofén (ppm)

$[\text{cat}]$, Concentración de catalizador (g/L)

A , pH inicial

B , Concentración inicial de acetaminofén en el diagrama de pareto (ppm)

GI , grados de libertad

A_1 , Compuesto iniciador

Z^* , Intermediario altamente reactivo

C , Contaminante orgánico en particular

S_1, S_2, S_i , serie de neutralizadores para el radical Z^*

RESUMEN

La presencia de residuos farmacéuticos en aguas residuales, como amoxicilina, acetaminofén, entre otros, se origina a partir de las industrias químicas, desechos hospitalarios y domésticos. El acetaminofén es un analgésico de consumo masivo que se vende sin prescripción médica a nivel mundial, por lo que se han encontrado residuos no sólo en agua residual sino también potable. Debido a esto es necesario implementar un tratamiento de oxidación avanzada que pueda degradar este contaminante, ya que es de baja biodegradabilidad. En esta investigación se estudió la degradación fotocatalítica de una muestra de agua contaminada con acetaminofén comercial usando un reactor solar de placa plana a escala piloto con TiO_2 soportado en una tela no-tejida y sílica. El efecto del pH inicial y la concentración inicial de acetaminofén sobre la degradación fotocatalítica se analizó a partir de resultados de absorbancia de espectrofotometría UV-VIS. Posteriormente, se usó la metodología de superficie de respuesta (MSR) para optimizar la degradación. Los resultados mostraron que los factores considerados (pH inicial y concentración inicial de acetaminofén) tuvieron un efecto significativo en la degradación fotocatalítica, favoreciéndose este proceso a niveles bajos de estas variables. 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%.

Palabras clave: degradación de fármacos, diseño central compuesto, fotocátalisis solar, aguas residuales, recalcitrantes, oxidación avanzada.

ABSTRACT

The presence of pharmaceutical residues in wastewaters such as: amoxicillin, acetaminophen, among others, is originated from chemical industries, hospital wastes and domestic use. The acetaminophen is an analgesic drug of massive consumption that is sold worldwide without medical prescription; this is why that residue of this medicament has been found not only in wastewaters, but also in drinking water. Because of this, it is necessary to apply an advanced oxidation process in order to eliminate this pollutant due to its low biodegradability and resistance to conventional wastewater treatments. In this work, the photocatalytic degradation of a water sample polluted with commercial acetaminophen was studied. A solar pilot-scale flat plate reactor, with TiO_2 supported in a non-woven fabric and SiO_2 , was used. The effect of the initial pH and the initial concentration of acetaminophen on the photocatalytic degradation were analyzed from statistical inference. Later, the response surface methodology (RSM) was used for optimizing the degradation. The obtained results showed that both main effects considered (initial pH and the initial concentration of acetaminophen) were significant and the photocatalytic degradation was favored at lower levels of these variables. The maxim degradation, mathematically estimated from the response surface model, was 40.45% obtained with an initial pH de 4.38 and an initial concentration of 23.79 ppm. These conditions were experimentally validated and a degradation of 38.57% was achieved.

Keywords: drug degradation, central compound design, solar photocatalysis, wastewaters, recalcitrant, advanced oxidation.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de efluentes hídricos, representa un grave problema ambiental y de salud pública; por ello a través de los años se ha tratado de buscar soluciones que mitiguen sus consecuencias, implementando tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs) o procesos avanzados de oxidación (PAOs), como tratamiento de aguas (Guimarães et al., 2004).

Entre los PAOs se destaca la fotocatalisis heterogénea, que consiste en un proceso basado en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un semiconductor de banda ancha (Dióxido de Titanio, TiO_2), logrando la degradación no selectiva de agentes tóxicos como fármacos, pesticidas y demás sustancias, suspendidas en estos vertederos (Yurdakal et al., 2007).

La demanda de medicamentos con ó sin prescripción médica para tratar enfermedades, ha tenido un notable aumento en las últimas dos décadas, lo que ha presionado la fabricación de los mismos de forma masiva (Abellán et al., 2009). Los desechos fármacos derivados del uso de medicamentos por industrias farmacéuticas, residuos domésticos, entre otros, son persistentes, pues, se diseñan para que sean estables, por lo que mantienen su estructura química un tiempo suficientemente largo para ejercer su acción terapéutica. Así que una vez que entran a las fuentes hídricas persisten en las mismas y se degradan lentamente, causando gran probabilidad de toxicidad o sobredosis en los organismos de estos ecosistemas. Abellán et al., resalta en su estudio que la mayoría no son biodegradables (característica que le da la importancia de un tratamiento físico-químico o biológico) (Abellán et al., 2007).

Verlicchi et al., reportaron evidencias de contaminación en un estudio realizado en aguas subterráneas provenientes de hospitales por la presencia de residuos fármacos en Alemania a finales de la década de los 90 donde se encontraron

concentraciones del orden de 10^{-3} - 10^{-6} ppm de algunas drogas y sus metabolitos. Entre las drogas mencionadas en este estudio están el acetaminofén, diclofenaco e ibuprofeno, de amplio uso en hospitales y en hogares comunes (Verlicchi et al., 2010).

El paracetamol (acetaminofén) se ha encontrado con una concentración de 6 µg/L hasta 65 µg/L en efluentes de Europa como el río Tyne (Roberts & Thomas, 2006); hasta 10 µg/L en las aguas naturales de los EE.UU. (Kolpin et al., 2002). El paracetamol es encontrado en mayores concentraciones que otros medicamentos en efluentes de tratamiento de aguas residuales, superficiales, subterráneas, agua de mar, suelos, sedimentos y otras fuentes hídricas asequibles al ser humano; constituyendo un problema grave, dado que representa un peligro para el equilibrio de los ecosistemas acuáticos porque intervienen en el metabolismo de los organismos que allí conviven (Xekoukoulotakisa et al., 2011).

Colombia sigue la tendencia mundial, no obstante no hay suficientes estudios que permitan cuantificar el impacto ambiental de estos contaminantes emergentes en fuentes hídricas. Entre estos trabajos, se destaca el realizado por Lozano y Arias, que hicieron una revisión donde se describen las diferentes políticas o estrategias que se han implementado en Colombia para el control de sustancias y la disposición de sus residuos, específicamente de medicamentos veterinarios (Lozano & Arias, 2008).

Con el objetivo de mitigar el impacto ambiental de estos contaminantes en Colombia, se han establecido mecanismos para recolectar medicamentos vencidos e impedir su vertimiento (Salazar H., 2010). Sin embargo, solamente se implementan en algunas zonas de Bogotá y no se ha masificado lo suficiente, así que tal medida, no logra solucionar el problema de contaminación por fármacos.

Los estudios hasta el momento realizados para el tratamiento de residuos de acetamiofén en aguas residuales son pocos, por ello, resultaría de gran interés

investigar alguno de los procedimientos utilizados para degradar este fármaco, estableciendo las condiciones de operación y características del contaminante de los efluentes, así como la cinética de degradación fotocatalítica.

En esta investigación se evaluó un reactor fotocatalítico solar de placa descendente a escala piloto para degradar residuos de acetaminofén en una muestra de agua, utilizando como catalizador TiO_2 soportado, considerando los efectos del pH inicial de la suspensión y la concentración inicial de acetaminofén en la degradación de este fármaco, la técnica espectrofotometría UV- vis es usada para alcanzar el objetivo propuesto, donde se mide la concentración, con relación a la cantidad de luz absorbida y la longitud de onda del contaminante, para luego validar y maximizar los resultados y condiciones de operación a través del método de superficie de respuesta usando el Software Statgraphics Centurión XVI.

Este estudio fue realizado en la Universidad de Cartagena – Sede Piedra de Bolívar, tratando de obtener beneficios ambientales e incentivar la investigación sobre la degradación de fármacos como el acetaminofén que resulte favorable para disminuir riesgos en seres vivos expuestos a aguas residuales, ya que la fotocatalisis reduce la carga tóxica de este fármaco y aumenta su biodegradabilidad. Por otra parte, los costos de operación se minimizan al utilizar la radiación solar, como fuente activadora de la reacción fotocatalítica, sustituyendo la radiación UV artificial y permitiendo la exclusión de la tasa retributiva, que se da por el incumplimiento de la normatividad ambiental cuando se sobrepasan los límites permitidos para el vertimiento de contaminantes en cuerpos superficiales de agua.

1. MARCO DE REFERENCIA

1.1 ANTECEDENTES

Alexis et al., estimaron la biodegradabilidad de 18 antibióticos, los cuales se hallaron no biodegradables a excepción de la benzilpenicilina, que es degradable hasta un 27% en 28 días, el efecto de estos antibióticos sobre las bacterias ambientales se estudiaron mediante la prueba de botella cerrada (CBT) que resultó un método confiable para determinar las consecuencias de compuestos orgánicos presentes en el medio ambiente (Alexis et al., 2004).

Alatón et al., reportaron sobre el método de ozonización y perozonación aplicado a un efluente contaminado con penicilina sin obtener la degradación completa de este fármaco, ya que la fracción de DQO (demanda química de oxígeno) siempre se mantuvo, esto debido a que muchos antibióticos no son biodegradables y son biológicamente activos, es decir, poseen condiciones adecuadas para su preservación (Alatón et al., 2002).

Otros autores como Abellán et al., estudiaron los mecanismos de la reacción fotoquímica seguido por el sulfametoxazol en la exposición con luz UVB. El sulfametoxazol es propenso a sufrir degradación con la fotólisis por medio de la absorción directa de la radiación con longitud de onda por debajo de 310 nm., los experimentos de degradación se hicieron sin filtro óptico ni TiO_2 presentando una degradación de sulfametoxazol del 80%, siendo más eficiente la velocidad de la reacción en presencia de TiO_2 (Abellán et al., 2007).

Wang et al., descubrieron que el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) reacciona con la mayoría de los contaminantes orgánicos como los fármacos a través de los radicales hidroxilos ($\text{HO} \bullet$) que se considera un medio importante para la oxidación en soluciones acuosas (Wang et. al., 1999).

1.2 ESTADO DEL ARTE

Algunas investigaciones se han realizado sobre la eliminación de residuos fármacos a partir de la fotocatalisis heterogénea en el mundo entero. Uno de los trabajos más destacados, es el realizado por Radjenovića et al., quienes demostraron que la degradación fotocatalítica del paracetamol (acetaminofén) con concentraciones de catalizador, dióxido de titanio (TiO_2) de 200 mg/L, es bastante aceptable, reflejando así mismo la necesidad de evaluar la cinética de la reacción al aplicar PAOs (Procesos de Oxidación Avanzada) para el tratamiento de aguas residuales (Radjenovića et al., 2009). Otro estudio manifiesta la importancia de la concentración del catalizador, donde el uso de un semiconductor como catalizador y la radiación UV, están relacionados al mecanismo de fotocatalisis, la cantidad de catalizador (TiO_2) influye significativamente en la velocidad de reacción en la eliminación de sulfametoxazol; la degradación se mejora cuando se aumenta la concentración del catalizador en 18g/m^2 (Xekoukoulotakis et al., 2011). Complementariamente, Abellán et al., evaluaron el efecto de la fotocatalisis para degradar dos antibióticos utilizados tanto en medicina como en veterinaria: sulfametoxazol (SMX) y trimetoprim (TMP), en medio acuoso; arrojando como resultado poca eficiencia para tratar estos tipos de fármacos; concluyendo que es ideal acoplar este proceso con un tratamiento biológico (Abellán et al., 2009).

Broséus et al., aplican la ozonización como otro método de tratamiento de fármacos en escala de laboratorio, la eficiencia de la degradación por este método fue evaluada en aguas superficiales que contenían 16 compuestos de interés, arrojando resultados favorables sin remplazar las fuertes ventajas que posee la utilización del catalizador soportado en un reactor fotocatalítico (Broséus et al., 2009).

Por su parte, Stapleton et al., analizaron la degradación de la piridina y sus derivados encontrados en aguas residuales y cuyos efectos son nocivos para el

medio ambiente, utilizando una combinación de fotólisis/ fotocatalisis con TiO_2 . En este caso se investigaron los mecanismos y factores que afectan la degradación como el pH, iones inorgánicos, entre otros; mostrando así que el 2-hydroxypyridine (2-HPY), un derivado de la piridina, se eliminó más rápido con un pH más bajo, pero la presencia de aniones cloruro que actúan como captadores de radicales causó un efecto negativo en su tasa de degradación (Stapleton et al., 2010).

Méndez-Arriaga et al., adicionaron H_2O_2 en la fotocatalisis con TiO_2 para observar su influencia en degradar ibuprofeno; estudiando a su vez la cinética de reactores solares que son los utilizados para llevar a cabo este proceso. Al analizar la incidencia del peróxido se hizo notable el buen desempeño de la fotocatalisis heterogénea complementando con un proceso biológico llamado sonólisis (con ultrasonido) para hacer mucho más eficiente esta eliminación, no sólo del ibuprofeno, sino también de los residuos generados por la fotocatalisis (Méndez-Arriaga et al., 2010).

1.3 MARCOTEÓRICO

1.3.1 Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez de forma más recurrente, se está implementando en los países industrializados el uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs o PAOs). La mayoría de las TAOs pueden aplicarse a la remediación y contaminación de aguas especiales,

generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos (Glaze et al., 1987). En la Tabla 1 se refleja los procesos principales que hacen parte de las TAOs.

Tabla 1. Tecnologías Avanzadas de Oxidación

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH)	Oxidación en agua sub/ y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	UV/ O_3
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionados
Descarga electrohidráulica-Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

Fuente: "Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes" (Domènech et. al., 2002)

Las TAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze et al., quienes adicionalmente definieron los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($HO\bullet$). 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. Algunas TAOs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos

que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados (Glaze et al., 1987).

Las TAOs son especialmente útiles como pre-tratamiento, antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de pos-tratamiento para lograr mejores condiciones de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores (Domènech et al., 2002), algunas de las ventajas que presentan las TAOs sobre los métodos convencionales son las siguientes:

- ✓ No solo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- ✓ Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- ✓ Usualmente no generan lodos a la vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- ✓ Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- ✓ Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- ✓ Se forman algunos subproductos de reacción pero en baja concentración o no son tóxicos.
- ✓ Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pre-tratamientos alternativos, como la desinfección.
- ✓ Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- ✓ En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).

1.3.2 Fotocatálisis heterogénea

La fotocátalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , entre otros. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza; por su parte, la baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocátalisis heterogénea. A pesar de estas limitaciones, los procesos fotocatalíticos basados en el material más común, el dióxido de titanio, ha presentado un número elevado de publicaciones, alrededor de 1500 artículos para el año 2009 (Domènech et al., 2002).

La fotocátalisis mediante TiO_2 se ha mostrado como un eficiente proceso de tratamiento de contaminantes orgánicos en agua que permite la total o parcial mineralización de los mismos.

1.3.2.1 Desinfección del agua por fotocatalisis heterogénea

En las últimas dos décadas, las leyes ambientales en todo el mundo se han vuelto cada vez más restrictivas. Diversas investigaciones se están llevando a cabo para el tratamiento de residuos y disminución de contaminantes como algunos fármacos entre los que se encuentran el ibuprofeno, paracetamol, entre otros, enfocándonos en la relación coste/beneficio. Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs) son procesos utilizados para destrucción de microorganismos patógenos, razón por la que se convierte en una alternativa de estudio para esta problemática (Guimarães et al., 2004).

La fotocatalisis heterogénea es una de las principales Tecnologías Avanzadas de Oxidación, puesto que el radical HO• es uno de los más reactivos y oxidantes más fuertes, siendo efectiva con TiO₂ como catalizador en sistemas bioquímicos para destruir agentes malignos (Guimarães et al., 2004).

1.3.3 Fármacos

La presencia de drogas en el medio acuático y por lo tanto sus posibles efectos adversos se ha convertido en una preocupación creciente, que implica serios riesgos para el ser humano, ya que estas sustancias son por naturaleza, biológicamente activas, y tienen una biodegradabilidad limitada. Las drogas pueden llegar a las aguas residuales a través de muchas rutas: efluentes industriales, hospitalarios y domésticos (las heces y la orina pueden contener estos compuestos y sus metabolitos) (Yang et al., 2008).

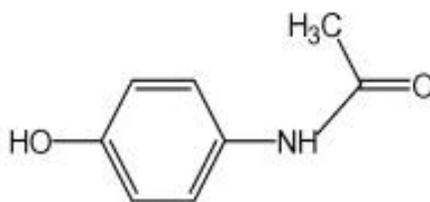
Algunas sulfonamidas son antibióticos sintéticos utilizados en medicina humana y veterinaria, que se centra en la prevención y tratamiento de infecciones. En el caso de la medicina humana, se usan para tratar infecciones del tracto urinario; siendo el sulfametoxazol la más empleada. En estudios realizados por Abellán et

al., se evidencia la presencia de sulfonamidas en las aguas residuales y por lo tanto, se hace necesario desarrollar un método adecuado para eliminar estos compuestos de las aguas residuales, a fin de evitar un aumento de la resistencia a los antibióticos en los seres humanos (Abellán et al., 2007).

La Piridina y sus derivados son de gran utilidad para la producción de pesticidas, medicamentos, disolventes industriales, colorantes, y productos químicos de caucho, entre otros, los cuales se encuentran en aguas residuales, y su eliminación es imprescindible debido a sus efectos en la salud humana como daños al hígado, efectos neurológicos, renales, entre otros, y sobre los ecosistemas en seres acuáticos. Sin embargo, los métodos aplicados para su remoción necesitan ser mejorados o sustituidos por alternativas más eficaces (Stapleton et al., 2010).

El acetaminofén (paracetamol) representado en la Figura 1, es un analgésico común y antipirético usado a nivel mundial. En un estudio realizado en el año 2000, el paracetamol fue clasificado como uno de los tres medicamentos más prescritos en Inglaterra, y la masa de paracetamol a través de receta totalizaron más de 400 toneladas en ese año (Yang et al., 2008).

Figura 1. N-(4-Hidroxifenil) Acetamida (Acetaminofén).



Paracetamol

Fuente: “Simultaneous determination of ibuprofen and paracetamol using derivatives of the ratio spectra method” (Yousry et al., 2011).

La dosis usual de acetaminofén se considera inofensiva, en casos de sobredosis aguda y crónica puede ser fatal; la mayoría de los casos de toxicidad por acetaminofén crónica en adultos ocurre en los alcohólicos y pacientes crónicos que toman medicamentos (Lane et al., 2002).

1.3.4 Modelo de Langmuir-Hinshelwood

El modelo de Langmuir-Hinshelwood, es la expresión comúnmente utilizada para explicar la cinética de los procesos catalíticos heterogéneos (An et al., 2011), la cual está dada por la Ecuación (1):

$$r = k\theta \quad (1)$$

Donde θ , es la fracción de superficie recubierta, es decir, la fracción de catalizador ocupada por el contaminante. Esta fracción de catalizador recubierta (θ) está dada por la expresión matemática (2):

$$\theta = \frac{(K_a)(C_a)}{K_d + (K_a)(C_a)} = \frac{(b_A)(C_A)}{1 + (b_A)(C_A)} \quad (2)$$

Donde b_A es el coeficiente de adsorción de la molécula de acetaminofén en el sólido y está dado por la Ecuación (3):

$$b_A = k_a/k_d \quad (3)$$

Este término es una constante de equilibrio cuya magnitud refleja la fuerza con que se adsorbe el fármaco en la superficie del catalizador, es decir, si b_A es muy grande, la molécula de acetaminofén se adsorbe fuertemente en la superficie; en caso contrario, cuando b_A es muy pequeño la molécula de acetaminofén (A') no se adsorbe fuertemente en la superficie (Fuentes et al., 1997).

Reemplazando la Ecuación (2) en (1) resulta la Ecuación (4):

$$r = k \left(\frac{(b_A)(C_A)}{1+(b_A)(C_A)} \right) \quad (4)$$

En casos donde b_A sea muy pequeño, es decir, la adsorción es poca o nula y C_A se encuentre en un rango bajo, el producto $(b_A)(C_A) \ll 1$, entonces este término se hace despreciable (Vasanth Kumar et al., 2008) quedando la Ecuación (1) generalizada en la Ecuación (5):

$$r = k(b_A)(C_A) \quad (5)$$

Lo anterior indica que la reacción es de orden uno.

Cuando $(b_A)(C_A) \gg 1$, es decir que b_A o C_A sean grandes, la reacción es de orden cero (Xiong et al., 2012).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el desempeño de la fotocatalisis heterogénea en un reactor solar de placa descendente para reducir la concentración de acetaminofén en una muestra de agua contaminada.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Analizar el efecto del pH inicial de la muestra y la concentración inicial del acetaminofén comercial, en la degradación fotocatalítica de este contaminante.
- ✓ Determinar la máxima degradación fotocatalítica del contaminante, considerando el pH inicial y la concentración inicial de acetaminofén, usando la metodología de superficie de respuesta en el rango experimental.

3. METODOLOGÍA

La investigación expuesta en este proyecto para el desarrollo de los objetivos planteados, es de tipo cuantitativa experimental, ya que consiste en el control de la concentración inicial de acetaminofén teniendo en cuenta el pH inicial de la solución, para medir su efecto en el porcentaje de degradación del medicamento (acetaminofén).

3.1 RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN

3.1.1 Fuentes de información secundaria

La obtención y recopilación de toda la información se hizo a través de bases de datos, tales como: “Science Direct” y “Scientific Research and Essays”; además se extrajo información importante de la tesis doctoral del Ingeniero José Ángel Colina.

3.1.2 Variables

La Tabla 2 muestra el tipo, nombre y definición de las variables involucradas en la investigación. Para los experimentos se tuvo en cuenta las siguientes variables controlables: concentración inicial del medicamento (ppm) y el pH inicial de la solución; y la variable de respuesta fue el porcentaje de degradación del medicamento. El tiempo se tomó como interviniente, pues estaba presente en el proceso, pero no tuvo influencia significativa, debido a que la duración del procedimiento no representaba un objetivo clave con lo esperado en esta investigación.

Tabla 2. Variables del proceso fotocatalítico

TIPO DE VARIABLE	NOMBRE DE LA VARIABLE	DEFINICIÓN	UNIDADES
Independiente	Concentración inicial de acetaminofén	Cantidad de acetaminofén por litro de solución	Ppm
	pH inicial de la muestra	Nivel de acidez y alcalinidad	pH
Dependiente	Degradación de acetaminofén	Reducción de la concentración inicial del acetaminofén en la muestra	%
Interviniente	Tiempo	Lapso necesario para llevar a cabo la degradación	Minutos
	Radiación UV	Longitud de onda entre 150-400 nm	J/m ²

Fuente: Autores

3.2 PRUEBAS PRELIMINARES

Las concentraciones iniciales para determinar la curva de calibración que sigue el fármaco objeto de estudio en esta investigación, se tomaron en base al principio activo contenido en el acetaminofén comercial de marca La Santé, en un rango de 1.87 ppm hasta 60.0 ppm, la absorbancia fue medida a una longitud de onda de 243 nm a través del equipo de espectrofotometría UV-vis, estipulando la Ecuación

(6) utilizada para medir la concentración final de acetaminofén, esta ecuación fue arrojada a su vez por la curva de calibración del proceso mostrada en el Anexo A. El método espectrofotométrico UV-vis resultó ser eficaz, específico, rápido y sencillo, validado en soluciones estándar y tabletas de acetaminofén (paracetamol) que mide la absorbancia con buena sensibilidad a longitudes de onda entre 200 y 400 nm (Murtaza et al., 2011).

$$y = 17.159x \quad (6)$$

3.2.1 Fotólisis directa

La solución de acetaminofén a 60.0 ppm se sometió a la acción de la radiación UV solar en ausencia del catalizador soportado en el mismo reactor solar de placa descendente utilizado en las pruebas fotocatalíticas. Se acumularon 8000 J/m² de energía UV (es la misma energía UV acumulada que se estableció para los ensayos fotocatalíticos), esto con el fin de verificar su incidencia en la degradación del fármaco.

3.2.2 Prueba de adsorción

Los estudios de adsorción se realizaron en ausencia de luz UV, preparando dos soluciones a 30.0 y 60.0 ppm de acetaminofén, sometidos a agitación continua de 96 rpm en un Floculador Ref F4-300-T Serial 1073, la muestra contaminada estuvo en contacto con el catalizador (TiO₂) adherido a la superficie del recipiente que lo contenía, con una temperatura más o menos de 27 °C, tomando muestras durante la primera media hora cada 15 min y luego cada 30 min hasta completar 2 horas, para establecer conforme a los resultados la poca influencia de la adsorción en la degradación de acetaminofén.

3.3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.3.1 Dióxido de titanio como catalizador soportado

Este catalizador (Support Photocatalitique Réferencé 1048 fabricado por Ahlstrom, Francia) fue facilitado por Joseph Dussaud a la universidad de Cartagena en representación de la empresa Ahlstrom como apoyo a la investigación, este contiene 18 g/m² de TiO₂ soportados en 2 g/m² de zeolita y 2 g/m² de sílice. En su forma más estable como óxido puede encontrarse en dos formas cristalinas diferentes: rutilo y anatasa, presentando actividad fotocatalítica importante solo la anatasa en un 75% para esta investigación, el 25% restante equivale a rutilo. La Figura 2, muestra un segmento del catalizador utilizado (TiO₂).

Figura 2. Segmento de dióxido de titanio (TiO₂)



Fuente: Autores

3.3.2 Fármaco (acetaminofén)

La solución tratada con fotocátalisis se preparó con acetaminofén en solución (Figura 3), adquirido de manera comercial en los laboratorios La Santé. El pH de esta solución se midió con un pH-metro modelo PH 921 serial 110201 propiedad del laboratorio del programa de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena (Sede Piedra de Bolívar), las mediciones se hicieron al inicio y durante el proceso fotocatalítico para observar su comportamiento, ajustando el pH antes de comenzar cada ensayo con HCl o NaOH 0.1 N.

Figura 3. Acetaminofén comercial



Fuente: Autores.

3.4 REACTOR FOTOCATALÍTICO SOLAR

El reactor fotocatalítico solar empleado para las pruebas fue un reactor de placa plana inclinada, como se puede observar en la Figura 4, cuyas dimensiones son 1.0 m x 1.25 m, y que posee una motobomba de 0.5 HP, la cual impulsa el fluido a una tasa de 30 L/min. El tanque de recirculación del reactor tiene una capacidad de 20 L (Colina-Márquez, 2009).

Figura 4. Reactor solar de placa plana inclinada



Fuente: Autores

3.5 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para el tratamiento fotocatalítico se prepararon disoluciones que contenían determinadas cantidades de acetaminofén entre 30-60 ppm. La concentración de dióxido de titanio 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. El pH inicial se varió utilizando soluciones de NaOH o HCl a 0.1 N, en un rango de pH de 4.4 a 8.6. Estos valores se seleccionaron acorde a lo reportado en la literatura para aplicaciones ambientales del catalizador (Domènech et. al., 2002).

La radiación UV acumulada se fijó en 8000 J/m², que representa un promedio obtenido en cinco mediciones preliminares durante una semana de días soleados y parcialmente nublados en el intervalo entre las 9 am y 2 pm. Las mediciones se realizaron durante la primera semana de agosto del 2012 en el laboratorio de operaciones unitarias de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Cartagena y se usó un radiómetro Delta OHM Serie 2102.2 con una sonda LP-UVB (300-360 nm).

El diseño experimental empleado en este estudio fue un factorial compuesto con puntos centrales y estrella, con dos niveles para cada variable controlada, representando el nivel alto (+1) y bajo (-1), así como el valor central (0) y los puntos estrella (± 1.41), los experimentos se realizaron de manera aleatoria para garantizar independencia en los resultados (Colina-Márquez, 2009). Este diseño se llevó a cabo en el programa estadístico de superficie de respuesta Statgraphics Centurion XVI, que es una potente herramienta de análisis de datos, con una importante característica, la capacidad de encontrar la mejor respuesta a partir de los resultados arrojados experimentalmente; en la Tabla 3 se observa el número de ensayos con condiciones específicas de pH y concentración inicial de acetaminofén dados por la sección de diseño experimental del programa. La Tabla

4 representa la codificación de los valores de pH y concentraciones iniciales desarrolladas en esta investigación en relación con los puntos centrales y estrella.

Tabla 3. Diseño experimental

N° de Prueba	pH inicial	Conc. inicial acetaminofén (ppm)
1	4.4	45.0
2	8.6	45.0
3	6.5	66.2
4	6.5	45.0
5	6.5	23.8
6	5.0	60.0
7	8.0	30.0
8	5.0	30.0
9	8.0	60.0
10	6.5	45.0

Fuente: Autores

Tabla 4. Valores codificados

Valor codificado	Conc. Inicial acetaminofén	pH Inicial
-1.41	23.8	4.4
-1	30.0	5.0
0	45.0	6.5
1	60.0	8.0
1.41	66.2	8.6

Fuente: Autores

3.6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.6.1 Obtención de la muestra en la cual se encuentra el fármaco objeto de estudio (acetaminofén)

Las muestras con el fármaco objeto de estudio (paracetamol), a las que se le aplicó la respectiva caracterización fue obtenida a partir de una muestra sintética preparada con paracetamol comercial a distintas concentraciones que es la manera como se encuentra depositada generalmente en aguas residuales, la solución se observa en la Figura 5.

Figura 5. Preparación de la concentración inicial de acetaminofén



Fuente: Autores

3.6.2 Determinación de la concentración del acetaminofén

La concentración del acetaminofen se determinó por medio del análisis de espectrofotometría UV-vis, a una longitud de onda de 243 nm, tal como está reportado en la literatura (Tello et al., 2009). Esta técnica permitió estimar la cantidad de medicamento presente en la muestra. En la Figura 6 se muestra el equipo utilizado para las mediciones de concentración.

Figura 6. UV-vis Scanning Spectrophotometer (Spectro UV-2650)



Fuente: Autores

3.6.3 Recolección y análisis de las muestras

Antes de someter la solución preparada con acetaminofén a fotocatalisis, se tomó una muestra inicial, culminado el proceso fotocatalítico se extrajo la muestra final, esto se aplicó para los 10 ensayos propuestos en el diseño experimental que tuvieron una duración aproximada de 2 horas cada uno, todas las muestras se almacenaron en pequeños frascos de vidrio totalmente herméticos, cubiertos con papel aluminio para evitar cualquier contacto de la solución con la luz solar o artificial, de esta manera garantizar que la degradación no se afectó por los rayos UV, después de los experimentos. A lo anterior le sigue la etapa de preparación de las muestras para los análisis; esta etapa consistió en centrifugar en el equipo, Universal Centrifuge Model PLC-012E las muestras por 60 minutos a 2500 rpm, logrando la máxima sedimentación de las partículas de TiO_2 en las muestras, procedimiento que se llevó a cabo en tubos de ensayos cubiertos de igual manera con papel aluminio. Terminada la centrifugación se procedió a almacenar las muestras en un enfriador a una temperatura de 15°C por 1 día, para garantizar el asentamiento de las partículas de TiO_2 que se escaparon en el centrifugado.

Posteriormente, se tomaron las muestras del enfriador para realizar el estudio de espectrofotometría, donde se analizó como primera medida el blanco, es decir, la sustancia de referencia que se utilizó, para nuestro caso agua destilada con

respecto a la solución de interés; luego se tomó 5 ml de cada muestra y se efectuó su medición, para determinar el porcentaje de degradación del medicamento en cada prueba. Como dato importante se hizo necesario asegurar que no existieran rastros de catalizador en la muestra, porque pueden interrumpir los análisis y arrojar valores de absorbancia erróneos. En la Figura 7 se expone el equipo usado para la etapa de centrifugación.

Figura 7. Centrifuga Universal PLC-012E



Fuente: Autores

3.7 MAXIMIZACIÓN DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN

La herramienta estadística denominada superficie de respuesta se usó para encontrar los valores adecuados de las variables controladas que maximizaron la degradación fotocatalítica del acetaminofén. Esta herramienta está programada en el Software de análisis estadístico Statgraphics Centurion XVI, en el cual se introdujeron los datos correspondientes a los resultados obtenidos en el diseño factorial compuesto. Este valor corresponde a la estimación matemática con el método de la primera derivada del modelo estadístico correspondiente a la superficie de respuesta, validado experimentalmente para comprobar la eficiencia de este método como herramienta estadística confiable para la mejora de procesos.

4. RESULTADOS: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

4.1 RESULTADOS DE PRUEBAS PRELIMINARES

A partir de la longitud de onda de 243 nm, se obtuvo la curva de calibración del proceso que arrojó la Ecuación (6). Los datos de absorbancia del fármaco y la curva de calibración se encuentran registrados en el Anexo A.

$$y = 17.159x \quad (6)$$

4.1.2 Fotólisis directa

En la Figura 8 se observa el proceso de fotólisis directa a las condiciones establecidas en la metodología con 8000 J/m² de radiación UV, el proceso duró 2 horas aproximadamente. Los valores obtenidos de absorbancia inicial y final fueron de 3.36 y 3.12, respectivamente.

El cálculo del porcentaje de degradación de acetaminofén se muestra a continuación:

$$y = 17.159x \quad (6)$$

$$y_1 = 17.159(3.36) = 57.65ppm$$

$$y_2 = 17.159(3.12) = 53.45ppm$$

Se procede a reemplazar en la Ecuación (7):

$$\%Degradación = \frac{y_1 - y_2}{y_1} \times 100 = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (7)$$

$$\%Degradación = \frac{(57.65 - 53.45)}{57.65} \times 100 = 7.29 \%$$

Se observa que el porcentaje de degradación de acetaminofén por fotólisis directa fue de 7.29 %, indicando de esta manera que no fue significativo su efecto en la eliminación del fármaco, esto debido a la baja radiación de luz UV utilizada y en consecuencia la no absorción de los fotones necesarios para generar radicales hidroxilos y otras especies capaces de degradar la materia orgánica (Sirtori, 2010).

Figura 8. Fotólisis directa



Fuente: Autores

4.1.3 Prueba de adsorción

En la Figura 9 a) se muestra la solución de acetaminofén en contacto con el catalizador adherido a las paredes del recipiente en ausencia de luz; en la Figura 9 b) se muestra el procedimiento de adsorción llevado a cabo en el floculador Ref F4-300-T Serial 1073 utilizado en esta investigación.

Esta prueba se realizó para garantizar que la degradación del acetaminofén se obtuvo por fotocatalisis y no adsorción.

Figura 9. Pruebas de adsorción

a) Etapa inicial de adsorción: Preparación de la solución de interés.



Fuente: Autores

b) Proceso de agitación: Floculador Ref F4-300-T Serial 1073



Fuente: Autores

En la Tabla 5 se resumen los datos de absorbancia hallados a 30 y 60 ppm en un tiempo entre 0-150 min

Tabla 5. Datos de absorbancia durante la prueba de adsorción

Tiempo (min)	Absorbancia a 30 ppm	Absorbancia a 60 ppm
0	2.09	3.41
15	2.07	3.36
30	2.04	3.34
60	2.01	3.30
90	1.98	3.29
120	1.97	3.29
150	1.97	3.29

Fuente: Autores

Con los valores de absorbancia mostrados en la Tabla 5 y aplicando la Ecuación 6, se calcularon las concentraciones finales dadas en un intervalo de tiempo de 0-150 min, para concentraciones iniciales de 30 y 60 ppm como se puede apreciar en la Tabla 6.

La tendencia que sigue la concentración de acetaminofén es disminuir a medida que avanza el tiempo demostrando que existe una afinidad entre el catalizador y el acetaminofén, esta disminución no es tan significativa como se da en el proceso fotocatalítico.

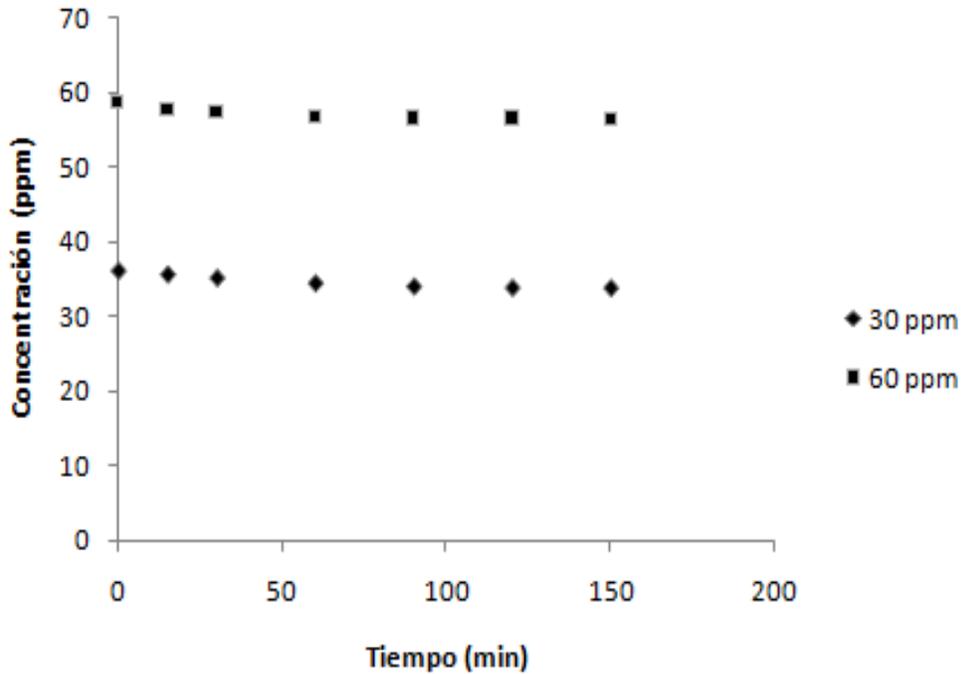
Tabla 6. Concentración final del acetaminofén con respecto al tiempo

Tiempo (min)	Concentración final de acetaminofén partiendo de 30 ppm	Concentración final de acetaminofén partiendo de 60 ppm
0	35.99	58.55
15	35.52	57.67
30	35.09	57.31
60	34.40	56.73
90	33.99	56.59
120	33.84	56.56
150	33.80	56.47

Fuente: Autores

La representación gráfica de la tabla anterior se encuentra consignada en la Figura 10, en la que se nota una disminución gradual de la concentración final, mostrando una tendencia casi constante.

Figura 10. Resultados a 30 y 60 ppm



Fuente: Autores

A partir de la Ecuación (7) se calculó el porcentaje de degradación de acetaminofén para un tiempo final de 150 min (Anexo B), donde se obtuvo un valor de 5.86 % y 3.37 %, partiendo de una concentración inicial de 30 y 60 ppm respectivamente. De acuerdo a la Figura 10, se observa que no hay adsorción significativa, mostrando coherencia con los bajos porcentajes de degradación de acetaminofén calculados, esto sugiere que la configuración estereoquímica del paracetamol no es adecuada para quelar o formar enlaces con el titanio (Ti) del catalizador, evitando la fuerte adherencia al mismo, es decir, que la adsorción química del fármaco se considera despreciable en la superficie del catalizador (Yang et al., 2008).

Por su parte, el cálculo de la relación de catalizador utilizado para la prueba de adsorción del acetaminofén se realiza de acuerdo a la Ecuación (8).

Las dimensiones del catalizador son las siguientes:

Ancho: 7.60 cm = 0.07 m

Largo: 25.50 cm = 0.25 m

Área del catalizador utilizado para esta prueba fue de 0.02 m².

$$\text{Relación de catalizador utilizado: } [cat] = \frac{(\text{Proporción de cat. utilizado}) * (\text{area})}{\text{volumen}} \quad (8)$$

$$[cat] = \frac{\left(18 \frac{g}{m^2}\right) * (0.02 m^2)}{0.50 L} = 0.69 g/L$$

4.2 FOTOCATÁLISIS SOLAR HETEROGÉNEA

Los porcentajes de degradación de acetaminofén para cada prueba se resumen en la Tabla 7, donde se observa que el porcentaje de degradación de acetaminofén se ve favorecido en las condiciones de pH inicial bajo y concentración inicial baja e intermedia, teniendo mayor incidencia el pH, a la vez se muestra que los porcentajes de degradación por fotocátalisis heterogénea fueron superiores a los obtenidos en la fotólisis directa y la adsorción, consolidando este tratamiento como uno de los más favorables en la eliminación de contaminantes para el medio ambiente. El cálculo realizado para obtener los porcentajes de degradación se encuentran en el Anexo C.

La degradación de acetaminofen es de 36.64% a un pH inicial de 4.4 y concentración inicial de 45.0 ppm de acetaminofén, siendo este valor superior a los demás resultados con las condiciones de trabajo especificadas.

Tabla 7. Datos de fotocátalisis solar heterogénea

pH inicial	Concentración inicial de acetaminofén (ppm)	% degradación
4.4	45.0	36.64
8.6	45.0	21.78
6.5	66.2	21.99
6.5	45.0	26.13
6.5	23.8	27.53
5.0	60.0	25.94
8.0	30.0	22.76
5.0	30.0	35.24
8.0	60.0	19.58
6.5	45.0	26.08

Fuente: Autores

El área del catalizador TiO₂ utilizado para esta prueba fue de 1.25 m² y reemplazando en la Ecuación (8) tenemos la relación de catalizador utilizado:

$$[cat] = \frac{\left(18 \frac{g}{m^2}\right) * (1.25 m^2)}{20 L} = 1.12 g/L$$

4.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE VARIANZA (ANOVA) PARA LA DEGRADACIÓN DE ACETAMINOFÉN

Para el proceso de degradación del fármaco se estableció un nivel de confianza del 95%, lo cual indica que el error máximo permisible es del 5%, por lo tanto, aquellos efectos o parámetros que tengan un error (valor P) menor que 0.05, se

consideran significativos, este caso en particular muestra 2 efectos que tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que se encuentran muy alejados de cero, con un nivel de confianza del 95%. La Tabla 8 destaca los efectos con mayor incidencia en el proceso:

- (A), pH inicial
- (B), Concentración inicial de acetaminofén (ppm)

Tabla 8. Análisis de varianza para degradación de acetaminofén

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH inicial	195.88	1	195.88	134.75	0.0003
B:Concentración inicial de acetaminofén	51.41	1	51.41	35.37	0.0040
AA	7.89	1	7.89	5.43	0.0803
AB	9.36	1	9.36	6.44	0.0641
BB	4.22	1	4.22	2.91	0.1635
Error total	5.81	4	1.45		
Total (corr.)	283.37	9			

Fuente:Autores

4.3.1 Incidencia de la concentración inicial de acetaminofén sobre la degradación del fármaco (acetaminofén)

La concentración inicial de acetaminofén es uno de los factores que afectan la variable respuesta del proceso, es decir, el porcentaje de degradación del mismo.

Para el análisis de este factor sobre la variable respuesta (% de degradación), hay que tener en cuenta que en todo proceso catalítico debe existir una compatibilidad entre el sistema catalizador y reactivo–producto, para que se lleve a cabo la reacción, sin modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su

superficie, lo que significa que esta interacción ocurre en la superficie del sólido y no involucra su interior.

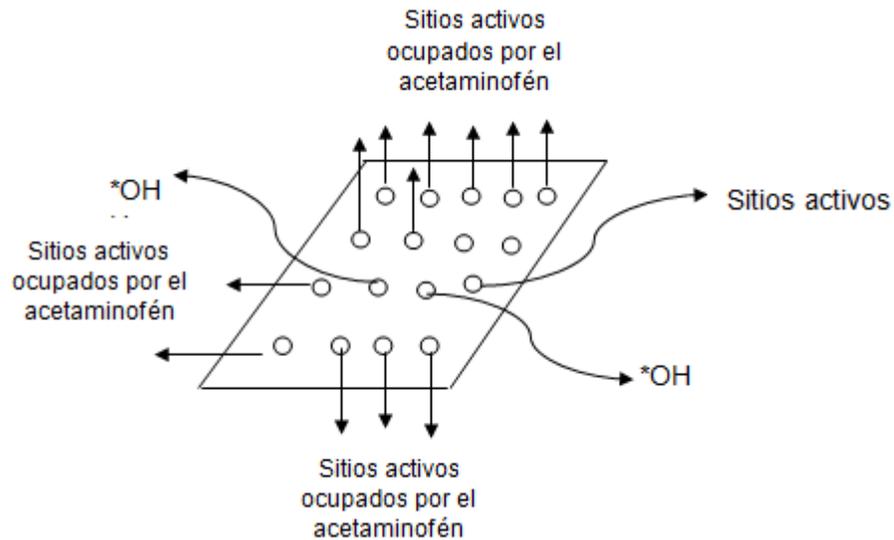
En el proceso de adsorción a concentración inicial de 30 ppm la cantidad adsorbida de acetaminofén fue de 5.86 % y para 60 ppm fue de 3.37 %; demostrando que si es posible la ejecución del proceso fotocatalítico, debido a la afinidad existente entre el acetaminofén y el TiO_2 . Si se comparan los porcentajes de degradación de acetaminofén obtenidos experimentalmente en la fotocátalisis solar, los cuales fueron de hasta 36.64 %, entonces el porcentaje de adsorción no es significativo, lo que representa que la molécula de acetaminofén no se adsorbe fuertemente en la superficie del catalizador (TiO_2), de manera que la responsabilidad en la degradación del contaminante se atribuye casi en su totalidad al proceso de fotocátalisis heterogénea.

En experimentos similares realizados para degradar acetaminofén por fotocátalisis con TiO_2 se utiliza la ecuación cinética de pseudo primer orden (Yang et al., 2008). Se presume que la ecuación cinética que rige el comportamiento de este proceso es así mismo de pseudo primer orden siguiendo la literatura, puesto que las concentraciones de acetaminofén son muy bajas y los valores de adsorción arrojados son pequeños.

A una concentración inicial alta de 60 ppm de acetaminofén se ocupan una mayor cantidad de sitios activos del catalizador (TiO_2), haciendo que se produzcan menos radicales hidroxilos necesarios para la oxidación de la materia orgánica, como lo ilustra la Figura 11 (Yang et al., 2008).

Lo anterior indica que a concentraciones iniciales de acetaminofén bajas los porcentajes de degradación son mejores (Zhang et al., 2008).

Figura 11. Molécula de acetaminofén ocupando el mayor numero de sitios activos del TiO₂



Fuente: Autores

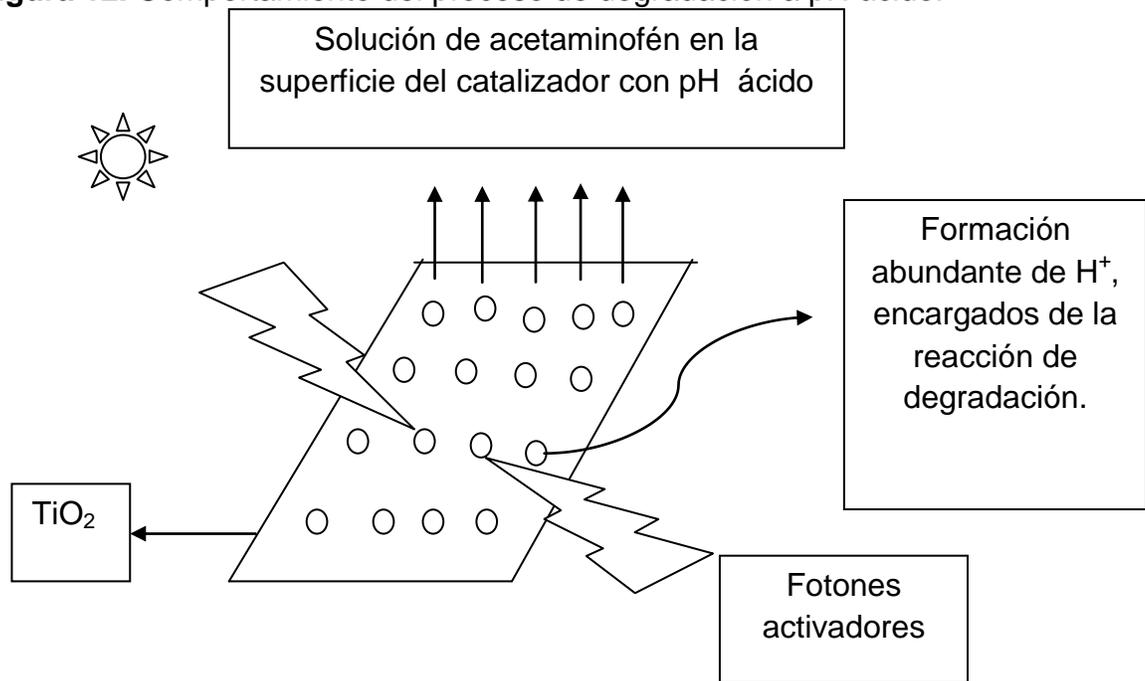
En la Figura 11 se observa que el acetaminofén ocupa la mayor parte de sitios activos del catalizador, provocando la menor generación de radicales hidroxilos, afectando la degradación del acetaminofén.

4.3.2 Incidencia del pH inicial sobre el porcentaje de degradación de acetaminofén

En el proceso fotocatalítico para la eliminación de acetaminofén, el pH tiene gran incidencia en la tasa de degradación, mostrando que en medios ácidos desde un pH de 3.0 hasta medios ligeramente básico con un pH de 7.6 se da un notable incremento en el porcentaje de degradación de acetaminofén (López et al., 2011), esto se puede atribuir que a pH menores del punto de cero carga del catalizador, (6.25), la superficie del solido se carga positivamente, favoreciendo la adsorción de especies aniónicas por atracción electrostática (Zheng et al., 1997).

En el caso de pH ligeramente básicos la causa de que proporcione buenos resultados se debe a la presencia de $\cdot\text{OH}$, porque a un pH por ejemplo de 7.6 se encuentra más iones de hidróxido disponibles para interactuar con la superficie de TiO_2 y así, el fármaco puede ser oxidado y formar más $\cdot\text{OH}$ como se aprecia en la Figura 12; sin embargo no se garantiza la generación de radicales hidroxilos y su velocidad de reacción es menor en relación con pH ácidos; pero con pH mayores a 7.6, la degradación se ve afectada debido a la ionización de la superficie de TiO_2 , es decir la superficie TiO_2 se carga negativamente en las condiciones alcalinas aumentando gradualmente la repulsión electrostática entre el catalizador y el paracetamol (Yang et al., 2008).

Figura 12. Comportamiento del proceso de degradación a pH ácido.

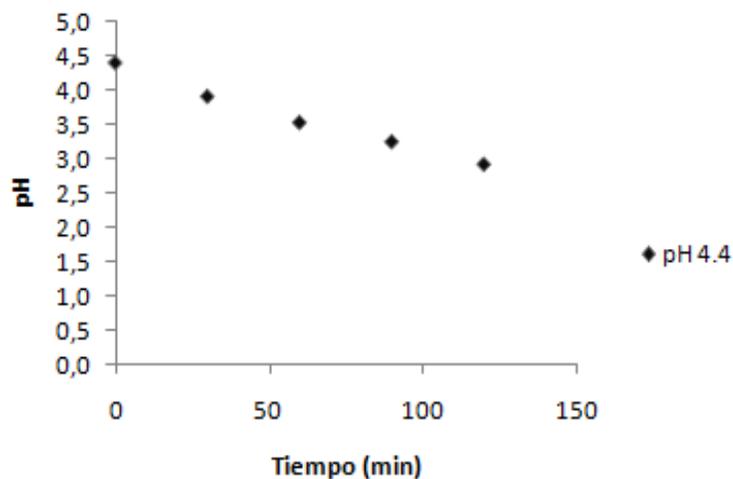


Fuente: Autores

La generación de grandes cantidades de radicales hidroxilos e iones hidronios garantiza la degradación de la materia orgánica. Esto se comprueba a partir de la tendencia observada del pH durante el proceso de fotocatalisis en una solución de

acetaminofén con concentración inicial de 45.0 ppm, como se muestra en la Figura 13, donde un pH inicial ácido de 4.4 disminuye a medida que avanza el proceso cada 30 min hasta completar 2 horas, indicando que esa disminución se debe precisamente a la formación de iones hidronio capaces de degradar el acetaminofén en presencia del catalizador, los datos tomados para estimar esta relación se encuentran registrados en el Anexo D.

Figura 13. Tendencia de pH en el proceso



Fuente: Autores

Teniendo en cuenta que en el proceso de degradación de acetaminofén se identificaron cierta cantidad de productos intermedios; el mecanismo de reacción más apropiado para explicar este fenómeno es el estado pseudo-estable en el cual siguiendo la teoría de intermedios activos, la descomposición de la sustancia intermedia no se produce de manera instantánea después de la activación interna de la molécula; por el contrario, hay un lapso de tiempo, aunque infinitesimalmente pequeño, en la que la especie permanece activada (FOGLER, 2005).

En general la mayoría de los procesos de degradación de fotocatalisis heterogénea pueden ser modelados por el siguiente mecanismo simplificado en las Ecuaciones (9), (10), (11), (12) y (13):



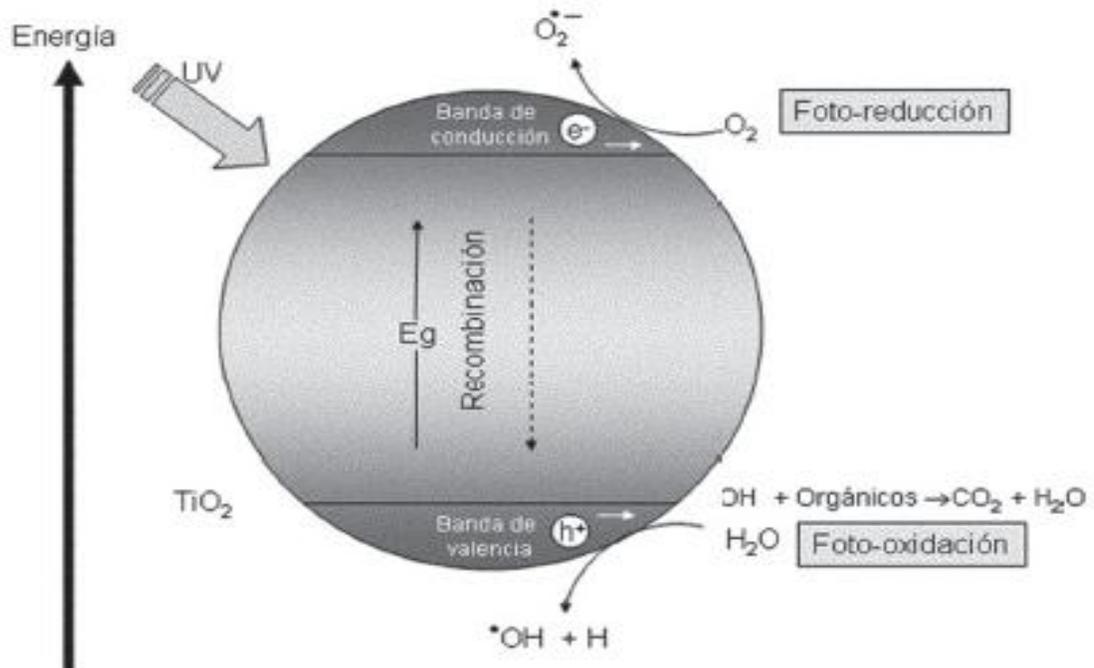
.....



Donde A1 es el compuesto iniciador, que puede ser agua o alguna sustancia agregada, Z* es un intermediario altamente reactivo (*OH, *H, electrón hidratado, etc.), C es un contaminante orgánico en particular, y S₁, S₂, ..., S_i, ... son una serie de neutralizadores para el radical Z* (Moctezuma et al., 2012).

Esta teoría es comprobada en el año 2002, donde Moctezuma et al., estudiaron la oxidación avanzada de paracetamol con UV/H₂O₂, en combinación con análisis de Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN). A través de sus investigaciones, se relacionó el primer inventario detallado de los productos intermedios y la descomposición se hizo evidente, presentando a su vez las principales vías para la degradación. Basándose en las estructuras de los primeros compuestos intermedios aromáticos se propuso las reacciones posibles de hidroxilación u oxidación. Estas reacciones implican ataque del radical •HO en el anillo aromático del Acetaminofén dando una orientación orto-, meta- o para-hidroxilación con respecto al grupo OH. Los estudios basados en RMN indicó en las etapas tempranas de la reacción que la hidroxilación en la posición meta es de menor relevancia. Otros estudios basados en degradación de paracetamol pero con sistemas de TiO₂/UV también encontraron similitud con el mecanismo de reacción descrito anteriormente (Moctezuma et al., 2012). Este mecanismo es representado en la Figura 14.

Figura 14. Mecanismo de formación del par electrón-hueco en la superficie del TiO₂.



Fuente: “Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales generadas en laboratorios con presencia del indicador verde de bromocresol” (Mera Benavides et al., 2011)

4.4 EFECTOS ESTIMADOS PARA LA DEGRADACIÓN DE ACETAMINOFÉN (DIAGRAMA DE PARETO)

El diagrama de Pareto es considerado como la representación gráfica de la tabla de varianzas; en el cual se identifican los factores que tienen mayor incidencia sobre la degradación de acetaminofén, estos se ubican en orden decreciente de importancia.

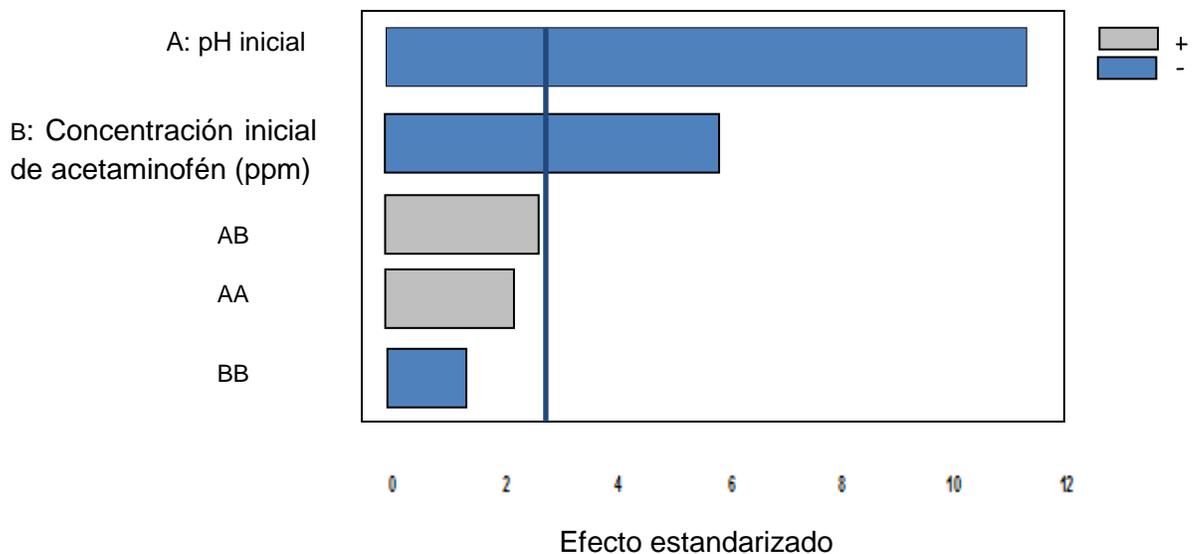
Para determinar que un factor es significativo, el diagrama de barras debe sobrepasar la línea vertical que representa el 95% de la confiabilidad de los resultados del modelo; el efecto estandarizado (efecto estimado dividido entre su error estándar), es proporcional a la longitud de cada barra. La línea vertical se

utiliza para representar el límite que debe sobrepasar cada efecto para considerarse potencialmente importante.

En el diagrama de pareto, los signos "+" y "-" hacen referencia a los efectos positivos (sinérgico) y negativos (antagónico) de las variables o interacciones en la degradación del acetaminofén; es decir, un efecto positivo indica que la degradación aumenta a valores altos de la respectiva variable, mientras que un efecto negativo indica que la degradación aumenta a valores bajos de la variable.

En la Figura 15 se observa que el factor con más influencia sobre porcentaje de degradación de acetaminofén es el pH inicial de la solución, es decir, a menores valores de pH aumenta el porcentaje de degradación. Otro factor influyente en la variable de respuesta, es la concentración inicial de acetaminofén, observando que a valores bajos de ésta, también favorece el porcentaje de degradación.

Figura15. Diagrama de pareto sobre los efectos incidentes en el proceso de degradación de acetaminofén



Fuente: Autores

En este trabajo se puede observar que las interacciones no tienen mayor efecto en la degradación de acetaminofén, puesto que no sobrepasan el límite establecido

por la línea vertical. Por otro parte, en la Tabla 9 se muestran los efectos con mayor incidencia en la degradación fotocatalítica del acetaminofén.

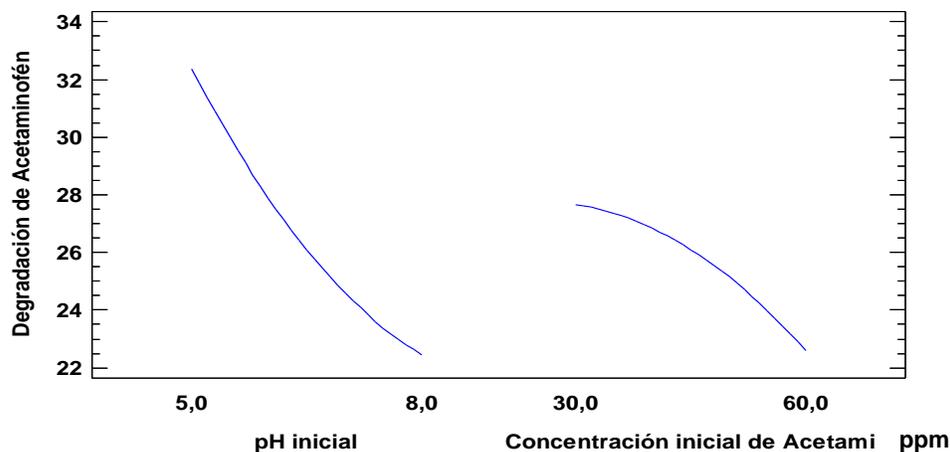
Tabla 9. Efectos estimados para degradación de acetaminofén según el diagrama de pareto (%)

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
Promedio	26.1	0.85	
A:pH inicial	-9.89	0.85	1.0
B:Concentración inicial de acetaminofén	-5.07	0.85	1.0
AA	2.63	1.13	1.23
AB	3.06	1.21	1.0
BB	-1.92	1.13	1.23

Fuente:Autores

Con la Figura 16 se puede corroborar la incidencia del pH inicial de la solución y la concentración inicial de acetaminofén, así como el efecto de la interacción que se desprecia por ser muy mínimo.

Figura 16. Efectos principales para degradación de acetaminofén



Fuente:Autores

En la Figura 16 se observa la incidencia principal del pH inicial en la degradación del acetaminofén, en menor medida la concentración inicial del medicamento afecta también la degradación.

4.5 MAXIMIZACIÓN DE LA RESPUESTA

El software Statgraphics Centurión XVI muestra una combinación de los factores, estableciendo los límites altos y bajos, y de esta manera se obtiene el valor en el cual se maximiza la degradación de acetaminofén como se observa en la Tabla 10:

Tabla 10. Efectos estimados de degradación de acetaminofén para hallar la respuesta máxima.

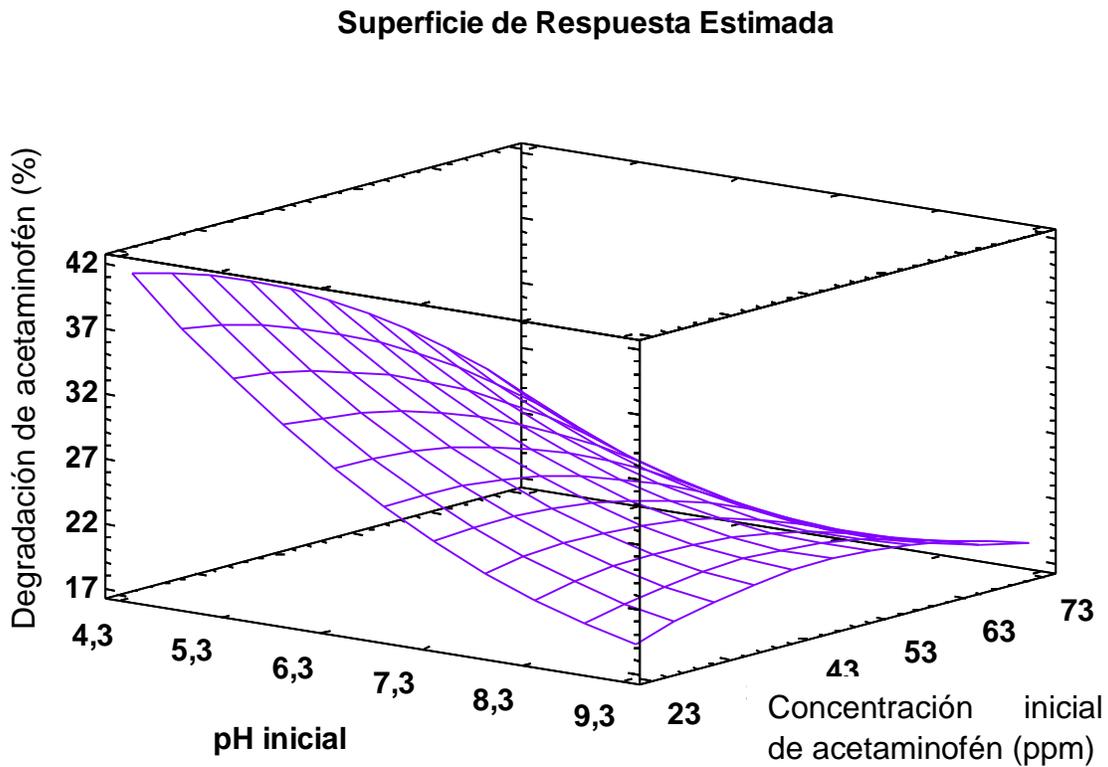
Factor	Bajo	Alto	Máximo
pH inicial	4.38	8.62	4.38
Concentración inicial de Acetaminofén	23.79	66.21	23.79

Fuente: Autores

En la Tabla 10 se observa que los valores máximos son semejantes al rango de las condiciones de pH y concentración de acetaminofén inicial, donde se obtuvo la mayor degradación del fármaco de manera experimental.

La Figura 17 es la representación gráfica de la superficie de respuesta donde se establece el porcentaje de degradación máximo, es decir, el punto en el cual se consigue la mayor degradación de acetaminofén, arrojando un valor de 40.45 %, con pH de 4.38 y concentración inicial de 23.79 ppm.

Figura 17. Superficie de respuesta para degradación de acetaminofén



Fuente: Autores

En la Figura 17 se observa que a medida que disminuye el pH y la concentración inicial de acetaminofén, el porcentaje de degradación de acetaminofén aumenta alcanzando un valor máximo de 40.45 % con las coordenadas adecuadas.

4.6 VERIFICACIÓN DEL PROGRAMA STATGRAPHICS CENTURIÓN XVI

Para la verificación de la eficiencia de la herramienta estadística superficie de respuesta y tomando como referencia que el valor máximo de degradación arrojado por el software statgraphics centurión XVI se obtuvo en las condiciones de pH de 4.38 y concentración inicial de acetaminofén de 23.79 ppm con absorbancia inicial de 1.39, se procedió a realizar la prueba experimental

fotocatalítica bajo esas mismas condiciones a una radiación acumulada desde 2000 hasta 8000 J/m², los datos de absorbancia y degradación se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Datos de prueba experimental que ratifica la confiabilidad del método de superficie de respuesta.

Radiación acumulada	Absorbancia final	% Degradación
2000	1.25	9.44
4000	1.16	16.15
6000	1.07	22.64
8000	0.85	38.57

Fuente: Autores

Finalizado el proceso se realizaron los análisis de espectrofotometría arrojando una absorbancia final de 0.85. Partiendo de los datos de absorbancia inicial y final se procedió a hallar el porcentaje de degradación de la siguiente manera:

$$y_1 = 17.159(1.38) = 23.80 \text{ ppm}$$

$$y_2 = 17.159(0.85) = 14.62 \text{ ppm}$$

$$\% \text{ Degradación} = \frac{(23.80 - 14.62)}{23.80} \times 100 = 38.57 \%$$

Lo anterior indica que el porcentaje de degradación alcanzado fue de 38.57 %, comprobando que el método estadístico utilizado es confiable, debido a que este valor fue muy cercano al máximo. Además se realizaron pruebas de HPLC para corroborar que el acetaminofén se degradó por fotocatalisis heterogénea, los

cromatogramas arrojados por este método se encuentran registrados en el Anexo E.

Al analizar el porcentaje de degradación alcanzado de 38.57 % con catalizador TiO_2 soportado y lo reportado en estudios de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 suspendido hasta de 90 % (Zhang et al., 2008), este es menor debido no solo a la incidencia del pH inicial y la concentración inicial del acetaminofén, sino también a la transferencia de masa del catalizador, es decir, mientras en el catalizador soportado solo la superficie entra en contacto con la solución, en el TiO_2 suspendido toda su masa actúa en la reacción de degradación fotocatalítica permitiendo un mejor desempeño, lo cual no compensa los costos de operación necesarios en la separación del catalizador al finalizar el proceso.

CONCLUSIONES

- El desempeño de la fotocatalisis solar heterogénea resultó una alternativa viable para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con residuos de acetaminofén; mostrando porcentajes de degradación hasta 36.64 % con valores de pH inicial de 4.4 y de 45 ppm de concentración inicial de acetaminofén.
- El pH inicial de la solución es la variable más incidente en el proceso de degradación del contaminante (siendo mayor a pH ácido).
- El efecto de la concentración inicial de acetaminofén es significativo pero menos incidente que el de pH inicial, favoreciéndose a concentraciones iniciales bajas.
- Según los resultados arrojados por el programa Statgraphics Centurión XVI, el valor de pH inicial de 4.38 y concentración inicial de 23.79 ppm maximizan la degradación fotocatalítica del contaminante, degradando 40.45 % de acetaminofén.
- El valor obtenido por el método de superficie de respuesta que maximiza la degradación de acetaminofén se comprobó experimentalmente en esta investigación, demostrando la eficiencia del software como método estadístico.

RECOMENDACIONES

El desempeño con el catalizador comercial en suspensión para comparar los resultados obtenidos con el catalizador soportado, debería ser investigado. Los porcentajes de degradación de acetaminofén serán mayores con el catalizador suspendido debido a que no presenta limitaciones de transferencia de masa.

Para estudios posteriores se recomienda trabajar en rangos de pH menor de 4.3 y concentración inicial menor de 23.7 ppm, para lograr degradaciones superiores al 40%, además de someter las muestras obtenidas a micro filtración separando de esta manera cualquier tipo de partículas suspendidas en la muestra para evitar un porcentaje significativo de error experimental.

Estudios adicionales que involucren la cinética de degradación del acetaminofén y los productos intermedios de la reacción de oxidación serían necesarios. Además de profundizar en el mecanismo de degradación de todos estos compuestos, con la ayuda de análisis más precisos y confiables como HPLC y GC acoplado a espectroscopía de masas (MS).

REFERENCIAS

- Abellán, M., Bayarri, B., Giménez, J., & Esplugas, S. (2007). Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis. *Catalysis Today*, 129(1-2), 231-239.
- Abellán, M., Giménez, J., & Esplugas, S. (2009). Photocatalytic degradation of antibiotics: The case of sulfamethoxazole and trimethoprim. *Catalysis today*, 144, 131-136.
- Alaton, I., Balcioglu, I., & Bahnemann, D. (2002). Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison. *Water Research*, 36, 1143–1154.
- Alexy, R., Kümpel, T., & Kümmerer, K. (2004). Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test. *Chemosphere*, 57, 505-512.
- An, T., An, J., Yanga, H., Guiying, L., & Huixia, F. (2011). Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of antiviral drug-lamivudine in TiO₂ dispersion. *Journal of Hazardous Materials*, 197, 229-236.
- Broséus, R., Vincent, S., Aboufadi, K., Daneshvar, A., Sauvé, S., Barbeau, B., y otros. (2009). Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Research*, 43, 4707–4717.
- Colina-Márquez J. (2009). Evaluation of the titanium dioxide photocatalysis for the degradation of a commercial pesticides mixture. *Ingeniería y Desarrollo*.
- Domènech, X., Jardim, W., Little M. (2002). Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes. CYTED.
- FOGLER, H. (2005). REACTION MECHANISMS, PATHWAYS, BIOREACTORS, AND BIOREACTORS. En H. S. FOGLE, *Elements of Chemical Reaction Engineering* (págs. 397-399). Westford, Massachusetts: Library of Congress Cataloging-in-Publication Data.

Fuentes, S., & Díaz, G. (18 de Agosto de 1997). *Biblioteca digital*. Recuperado el 5 de Noviembre de 2012, de Biblioteca digital: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_2.htm

Glaze, W., Kang, J., & Chapin, D. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Science and technology*, 9, 335-352.

Guimarães, J., Ibáñez, J., Litter, M., & Pizarro, R. (2004). Desinfección de agua. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis. *Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G.*, 375-388

Kolpin, D., Furlong, E., Meyer, M., Thurman, E., Zaugg, S., Barber, L., y otros. (2002). Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environment Science and Technology*, 36, 1202-1211.

Lane, J., Belson, M., Brown, D., & Scheetz, A. (2002). Chronic acetaminophen toxicity: a case report and review of the literature. *The Journal of Emergency Medicine*, 23(3), 253–256.

Lopez, B., Torres, R., & Peñuela, G. (2011). Solar photocatalytical treatment of carbofuran at lab and pilot scale: Effect of classical parameters, evaluation of the toxicity and analysis of organic by-products. *Journal of Hazardous Materials*, 191, 196-203.

Lozano, M., & Arias, D. (2008). Residuos de fármacos en alimentos de origen animal: panorama actual en Colombia. *Revista Colombiana de Ciencias Pecuarias.* , 21, 121-135.

Méndez-Arriaga, F., Esplugas, S., & Giménez, J. (2010). Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. *Water Research* , 44 (2), 589–595.

Mera Benavides, D. A., & Mera Benavides, A. C. (2011). Tratamiento fotocatalítico de Aguas residuales generadas en laboratorios con presencia del indicador verde de bromocresol. *Lasallista de Investigación*, 8(1), 1794-4449.

Moctezuma, E., Leyva, E., Aguilar, C., Luna, R., & Montalvo, C. (2012). Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 243, 130-138.

Murtaza, G., Ali Khan, S., Shabbir, A., Mahmood, A., Hassham Hassan Bin Asad, M., Farzana, K., y otros. (2011). Development of a UV-spectrophotometric method for the simultaneous determination of aspirin and paracetamol in tablets. *Scientific Research and Essays*, 6(2), 417-421.

Radjenovića, J., Sirtorib, C., Petrovića, M., Barceló, D., & Malato, S. (2009). Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: Kinetics and characterization of major intermediate products. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (1-2), 255–264

Roberts, P. H., & Thomas, K. V. (2006). The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science of The Total Environment*, 356 (1-3), 143-153.

Salazar H. (2010). Colombia busca medicamentos vencidos. http://www.bbc.co.uk/mundo/ciencia_tecnologia/2010/03/100312_0211_colombia_medicamentos_vencidos_gmshtml.

Stapleton, D., Konstantinou, I., Mantzavinos, D., Hela, D., & Papadaki, M. (2010). On the kinetics and mechanisms of photolytic/TiO₂-photocatalytic degradation of substituted pyridines in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95 (1-2), 100–109.

- Sirtori, C. (2010). Evaluación analítica de procesos de transformación biológica, fotoquímica y fotocatalítica de fármacos en agua. *Science direct*.
- Tello, M., Ferro, V., & Avila, P. (2009). Estandarización de un método de análisis para analgésicos derivados de la anilina. *Revista Colombiana de Ciencia Químico Farmacéutica*, 38-43.
- Vasanth Kumar, K., Porkodi, K., & Rocha, F. (2008). Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catalysis Communications* , 9 (1), 82–84.
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., & Barceló , D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, 389(3-4), 416-428.
- Wang, Y., & Hong, C.-s. (1999). Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions. *Water Research*, 33(9), 2031-2036.
- Xekoukoulotakis, N. P., Drosou, C., Brebou, C., Chatzisyneon, E., Hapeshi, E., Fatta-Kassinou, D., y otros. (2011). Kinetics of UV-A/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices. *Catalysis Today* , 161 (1), 163–168.
- Xiong, P., & Hu, J. (2012). Degradation of acetaminophen by UVA/LED/TiO₂ process. *Separation and Purification Technology* , 91, 89–95.
- Yang, L., Yu, L. E., & Ray, M. B. (2008). Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Research* , 42 (13), 3480–3488.
- Yousry, I., Sayed, Z., & Ibrahim, H. (2011). Simultaneous determination of ibuprofen and paracetamol using derivatives of the ratio spectra method. *Arabian Journal of Chemistry* , 4 (3), 259–263.

Yurdakal, S., Loddo, V., Augugliaro, V., Berber, H., Palmisano, G., & Palmisano, L. (2007). Photodegradation of pharmaceutical drugs in aqueous TiO₂ suspensions: Mechanism and kinetics. *Catalysis Today* , 129 (1-2), 9-15.

Zhang, X., Wu, F., Wu, X., Chen, P., & Deng, N. (2008). Photodegradation of acetaminophen in TiO₂ suspended solution. *Journal of Hazardous Materials* , 157 (2-3), 300–307.

ANEXOS

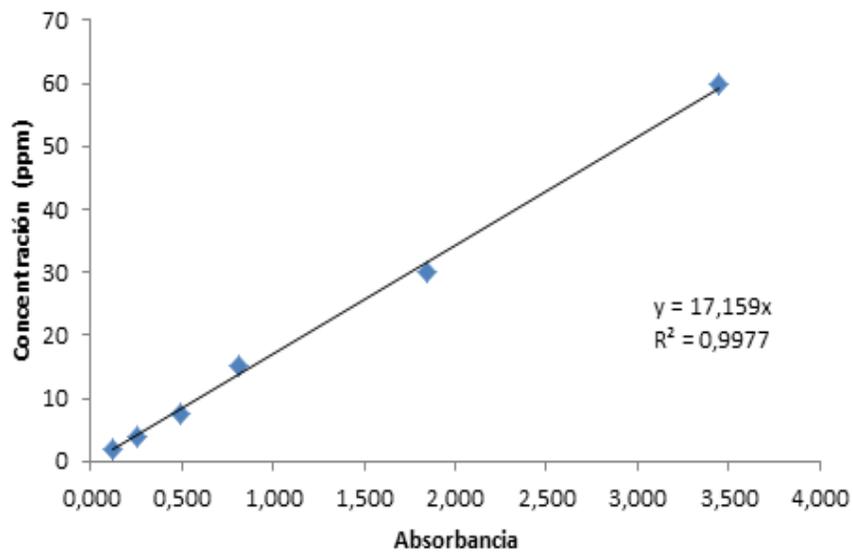
Anexo A. Absorbancia en condiciones normales del acetaminofén.

Tabla A1. Datos absorbancia del fármaco con una longitud de onda de 243 nm.

Concentración (ppm)	Absorbancia
60.0	3.45
30.0	1.84
15.0	0.82
7.50	0.49
3.75	0.26
1.87	0.12

Fuente: Autores

Figura A1. Curva de calibración del acetaminofén



Fuente: Autores

Anexo B. Cálculo porcentaje de degradación para la prueba de adsorción a 30 y 60 ppm.

Como primera medida se realizó el cálculo de la concentración a partir de la Ecuación (6) para 30 ppm

$$y_1 = 17.159x \quad (6)$$

$$y_1 = 17.159(2.09) = 35.99 \text{ ppm}$$

$$y_2 = 17.159(1.97) = 33.88 \text{ ppm}$$

Reemplazando en la Ecuación (7) se obtiene el porcentaje de degradación de acetaminofén.

$$\% \text{ Degradación} = \frac{(35.99 - 33.88)}{35.99} \times 100 = 5.86 \%$$

Cálculo de la concentración a partir de la Ecuación (6) para 60 ppm.

$$y_1 = 17.159(3.41) = 58.54 \text{ ppm}$$

$$y_2 = 17.159(3.29) = 56.57 \text{ ppm}$$

Reemplazando en la Ecuación (7). Se obtiene el porcentaje de degradación de acetaminofén.

$$\% \text{ Degradación} = \frac{(58.54 - 56.57)}{58.54} \times 100 = 3.37 \%$$

Anexo C. Cálculo de las concentraciones iniciales y finales de cada solución.

Se trataron las concentraciones iniciales y finales de cada solución para determinar el porcentaje de degradación de acetaminofén, utilizando las Ecuaciones (6) y (7) respectivamente:

➤ **Prueba 1:**

$$y = 17.159x$$

$$y_1 = 17.159(2.85) = 48.93ppm$$

$$y_2 = 17.159(2.24) = 31.00ppm$$

$$\% \text{Degradación} = \frac{(48.93 - 31.00)}{48.93} \times 100 = 36.64 \%$$

➤ **Prueba 2:**

$$y_1 = 17.159(2.87) = 49.24 ppm$$

$$y_2 = 17.159(2.24) = 38.42ppm$$

$$\% \text{Degradación} = \frac{(49.24 - 38.42)}{49.24} \times 100 = 21.78 \%$$

➤ **Prueba 3:**

$$y_1 = 17.159(3.44) = 59.06 ppm$$

$$y_2 = 17.159(2.68) = 46.07ppm$$

$$\% \text{Degradación} = \frac{(59.06 - 46.07)}{59.06} \times 100 = 21.99 \%$$

➤ **Prueba 4:**

$$y_1 = 17.159(2.99) = 51.40 ppm$$

$$y_2 = 17.159(2.21) = 37.97ppm$$

$$\% \text{Degradación} = \frac{(51.40 - 37.97)}{51.40} \times 100 = 26.13 \%$$

➤ **Prueba 5:**

$$y_1 = 17.159(1.80) = 31.04 \text{ ppm}$$

$$y_2 = 17.159(1.31) = 22.49 \text{ ppm}$$

$$\% \text{ Degradación} = \frac{(31.04 - 22.49)}{31.04} \times 100 = 27.53 \%$$

➤ **Prueba 6:**

$$y_1 = 17.159(3.25) = 55.88 \text{ ppm}$$

$$y_2 = 17.159(2.41) = 41.38 \text{ ppm}$$

$$\% \text{ Degradación} = \frac{(55.88 - 41.38)}{55.88} \times 100 = 25.94 \%$$

➤ **Prueba 7:**

$$y_1 = 17.159(2.14) = 36.72 \text{ ppm}$$

$$y_2 = 17.159(1.65) = 28.36 \text{ ppm}$$

$$\% \text{ Degradación} = \frac{(36.72 - 28.36)}{36.72} \times 100 = 22.76 \%$$

➤ **Prueba 8:**

$$y_1 = 17.159(2.29) = 39.39 \text{ ppm}$$

$$y_2 = 17.159(1.48) = 25.51 \text{ ppm}$$

$$\% \text{ Degradación} = \frac{(39.39 - 25.51)}{39.39} \times 100 = 35.24 \%$$

➤ **Prueba 9:**

$$y_1 = 17.159(3.54) = 60.89 \text{ ppm}$$

$$y_2 = 17.159(2.85) = 48.97 \text{ ppm}$$

$$\% \text{ Degradación} = \frac{(60.89 - 48.97)}{60.89} \times 100 = 19.58 \%$$

➤ **Prueba 10:**

$$y_1 = 17.159(2.99) = 51.32 \text{ ppm}$$

$$y_2 = 17.159(2.21) = 37.93 \text{ ppm}$$

$$\% \text{ Degradación} = \frac{(51.32 - 37.93)}{51.32} \times 100 = 26.08 \%$$

Anexo D. Datos utilizados para relacionar un pH ácido de 4.4 con el tiempo transcurrido del proceso

Tabla D1. Relación de pH de 4.4 con respecto al tiempo

Tiempo (min)	pH
0	4.40
30	3.91
60	3.53
90	3.25
120	2.92

Anexo E. Análisis de HPLC para las muestras finales

Figura E1. Solución estándar de acetaminofén a 60 ppm

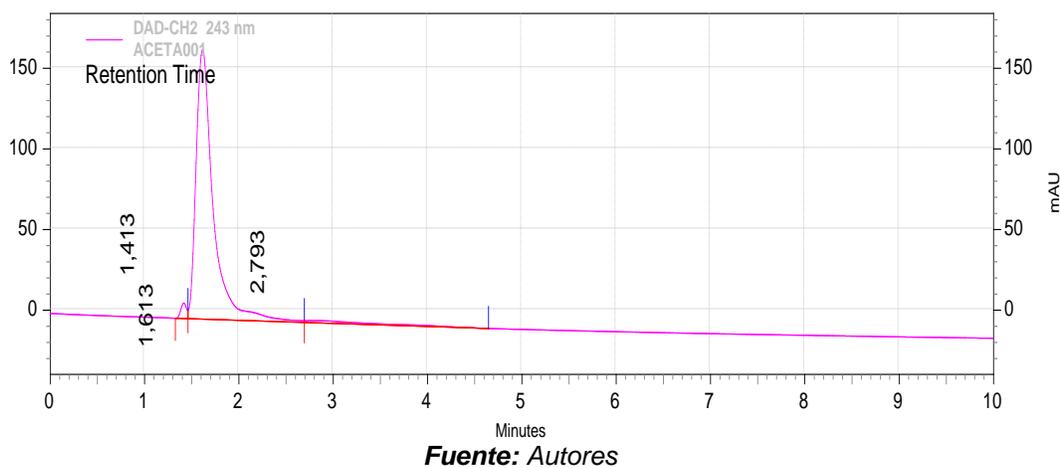


Tabla E1. Datos arrojados para la interpretación de la Figura E1

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
1,413	159612	1,78	38120	5,35
1,613	8483154	94,68	668636	93,89
2,793	317085	3,54	5365	0,75
Totals				
	8959851	100,00	712121	100,00

Fuente: Autores

La Figura E1 muestra la gráfica de intensidad contra tiempo, donde la intensidad es la respuesta del acetaminofén al detector, el tiempo de retención indica el tiempo en cual se detecta el acetaminofén y las demás sustancias formadas a lo largo de la reacción.

La Tabla E1 muestra el área del acetaminofén bajo la curva, la cual es directamente proporcional a la concentración.

Figura E2. Tiempo de retención del acetaminofén a 2000 J/m²

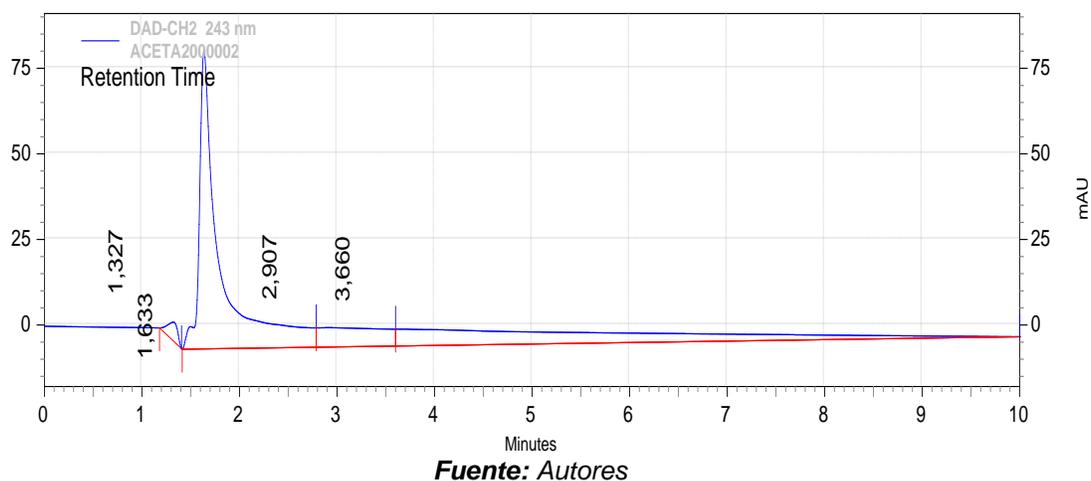


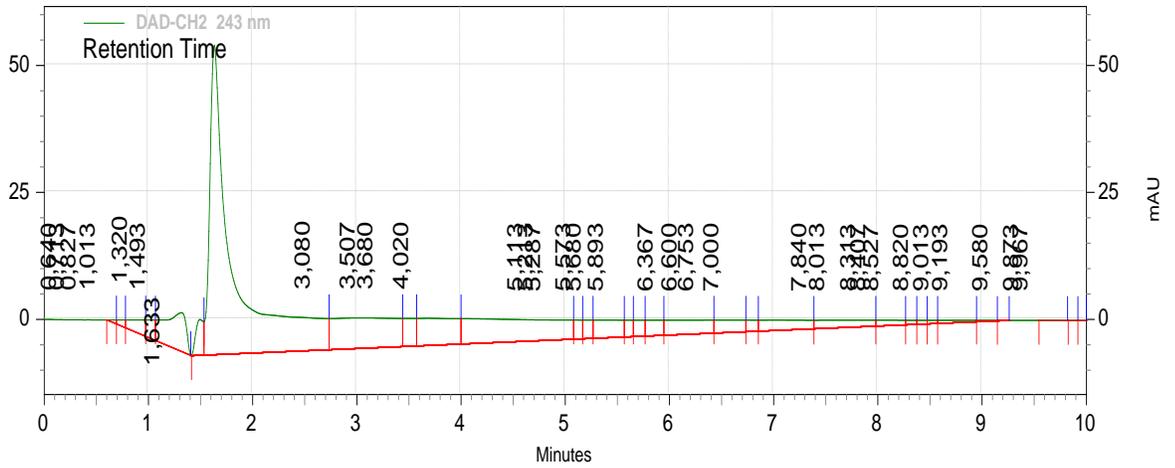
Tabla E2. Datos arrojados para la interpretación de la Figura E2

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
1,327	160700	1,64	22399	5,42
1,633	5084783	52,02	348279	84,34
2,907	1042115	10,66	22599	5,47
3,660	3487055	35,67	19651	4,76
Totals				
	9774653	100,00	412928	100,00

Fuente: Autores

En la Figura E2 se observa que el pico del acetaminofén y el área disminuyeron, es decir que la concentración del acetaminofén también disminuyó, lo que indica que hubo degradación de acetaminofén.

Figura E3. Tiempo de retención del acetaminofén a 8000 J/m²



Fuente: Autores

Tabla E3. Datos arrojados para la interpretación de la Figura E3

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
0,640	9118	0,10	1405	0,25
0,713	24666	0,26	3940	0,71
0,827	111496	1,19	7885	1,41
1,013	81580	0,87	14346	2,57
1,320	430963	4,60	30640	5,48
1,493	141514	1,51	28217	5,05
1,633	3827909	40,88	243650	43,60
3,080	1000076	10,68	23830	4,26
3,507	174942	1,87	21887	3,92
3,680	533802	5,70	21453	3,84
4,020	1130618	12,07	19865	3,55
5,113	77659	0,83	14977	2,68
5,213	87536	0,93	14609	2,61
5,287	249173	2,66	14336	2,57

5,573	68221	0,73	13261	2,37
5,680	86675	0,93	12860	2,30
5,893	132116	1,41	12121	2,17
6,367	319198	3,41	10475	1,87
6,600	178902	1,91	9671	1,73
6,753	64320	0,69	9094	1,63
7,000	248256	2,65	8232	1,47
7,840	204623	2,19	5229	0,94
8,013	71822	0,77	4606	0,82
8,313	21946	0,23	3467	0,62
8,407	18234	0,19	3106	0,56
8,527	16057	0,17	2672	0,48
8,820	41413	0,44	1661	0,30
9,013	9854	0,11	954	0,17
9,193	1595	0,02	287	0,05
9,580	266	0,00	26	0,00
9,873	50	0,00	18	0,00
9,967	52	0,00	24	0,00
Totals				
	9364652	100,00	558804	100,00

Fuente: Autores

Observamos que a una radiación de 8000 J/m^2 el área disminuye y se forman muchos intermedios de la reacción indicados por su tiempo de retención específico, estos intermedios no se pueden identificar con los análisis de HPLC realizados en esta investigación, sino con HPLC acoplado con masa. Se presume por estudios realizados, que el intermedio identificado con el tiempo de retención de 3.08 minutos corresponde al paraminofenol.