

# Efecto de los parámetros de control del color del agua en un sistema foto-Fenton aplicado para oxidar paracetamol

N. Villota, J. M. Lomas, L. M. Camarero

Dpto. Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU. Nieves Cano, 12. 010016 – Vitoria-Gasteiz. Araba. (natalia.villota@ehu.es)

## Resumen

El análisis del color generado en las soluciones de paracetamol oxidadas con un tratamiento Foto-Fenton, permite comprobar que el color esta generado por la formación de intermedios coloreados. La naturaleza de los intermedios que inducen color vendría dada por la dosis de oxidante y de catalizador de hierro. Se comprueba que la dosis de peróxido de hidrógeno determina el grado de oxidación alcanzado.

La máxima inducción de color en el agua se produce a los 20 min de reacción, cuando reaccionan 4,8 mol de peróxido de hidrógeno con 0,66 mol de paracetamol. Las aguas coloreadas estarían constituidas por una mezcla de intermedios tipo pirogallol, ácido mucónico, benzoquinona, y resorcinol.

Por otro lado, el catalizador añadido en forma de iones ferrosos se oxidaría en presencia de la luz UV a hidróxidos férricos, que aumentarían la intensidad del color del agua de forma potencial según un orden 0.16. El efecto catalítico del hierro se manifiesta disminuyendo de forma potencial el tiempo en que se el agua adquiere la máxima coloración según un orden 0,72.

La temperatura también ejerce un efecto catalítico en la reacción, disminuyendo el tiempo de formación de color según un orden 0,5. Sin embargo no afecta a la intensidad del color que adquiere el agua. La formación de color y de decoloración del agua se produce a través de cinéticas de segundo orden. La constante cinética de formación de color muestra una dependencia potencial con la dosificación de hierro, de orden 0,8.

Sin embargo, en la degradación de color este efecto es minoritario, mostrando una dependencia potencial de orden 0,05. Las constantes cinéticas de formación y degradación del color muestran una dependencia lineal con la temperatura. Este hecho indicaría que la temperatura ejerce un efecto catalítico de mayor intensidad que el hierro.

**Palabras Clave** color; Foto-Fenton; ión ferroso; paracetamol; peróxido de hidrógeno; turbidez

## Introducción

Los contaminantes emergentes (pesticidas, productos farmacéuticos y de higiene personal, surfactantes y tensoactivos, drogas de abuso) son compuestos que no están regulados por la legislación vigente (R.D. 817/2015, Directiva 2013/39/UE) debido a que todavía existe un gran desconocimiento sobre su evolución en el medio acuático y de sus consecuencias a largo plazo.

No se dispone de datos suficientes para realizar una valoración apropiada de su impacto ambiental (Petrovic et al. 2009). Así que es difícil predecir los efectos que pueden tener para la salud en los seres vivos. Su principal característica consiste en que se introducen continuamente en el medio ambiente causando efectos negativos.

Dentro de estos contaminantes, destacan los fármacos, debido al elevado consumo de medicamentos por parte de la sociedad. Los fármacos una vez que son metabolizados por el organismo, se excretan en las aguas llegando a las plantas de tratamiento de aguas residuales (Trovo et al. 2008).

Sin embargo, en las plantas de tratamiento de aguas residuales, no son completamente degradados, por lo que se vierten a los cauces naturales a través del agua de salida y de los fangos (Diniz et al. 2010).

A escala mundial los fármacos más consumidos son los analgésicos, antihipertensivos y antimicrobianos, donde destaca el paracetamol, debido a que es uno de los fármacos más ampliamente detectado y en mayores concentraciones, 6-65  $\mu\text{gL}^{-1}$  (Murray et al. 2010). Algunas de estas sustancias (ibuprofeno, paracetamol, diclofenaco o carbamacepina) han sido detectadas en aguas potables.

Los Procesos de oxidación Avanzada (POAs) son las tecnologías más ampliamente estudiadas para la eliminación de los contaminantes emergentes (Efraim et al. 2016). La implantación industrial de estas tecnologías está limitada por los bajos niveles de concentración en que se encuentran estos contaminantes en las aguas, lo que dificulta la identificación de los metabolitos y de los productos de transformación (Prasse et al. 2014). Dentro de los POAs, la Tecnología Fenton se presenta como una alternativa viable que se aplica en el tratamiento de aguas residuales que contienen un amplio espectro de compuestos orgánicos de naturaleza tóxica y baja biodegradabilidad (Santos et al. 2016).

La eficiencia del proceso puede mejorarse cuando se irradia luz ultravioleta/visible con una longitud de onda entre 300 y 650 nm, lo que se conoce como proceso Foto-Fenton (Villota et al. 2016).

## **Materiales y métodos**

Las ensayos se han realizado con soluciones sintéticas de paracetamol de 100.0 mg/L (Sigma Aldrich  $\geq 99,0\%$ ). El catalizador se añadió como ión ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Panreac, 80%).

A continuación se añade el oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, Foret), momento en que se inicia la reacción. Estos reactivos se mezclaron en un reactor fotocatalítico agitado mediante agitación magnética de 800 mL, provisto de una vaina de cuarzo refrigerada donde se inserta la lámpara UV de 150W (TQ150-Heraeus). El pH se mantuvo constante en 3.0 añadiendo NaOH y HCl diluidos.

La temperatura se mantuvo constante a lo largo de los ensayos empleando con un baño criotermostático (Frigiterm-10 Selecta). El análisis de los compuestos orgánicos ha sido realizado mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución HPLC (Agilent Technologies 1200 Series) que detecta paracetamol a  $\lambda=254$  nm.

Los análisis fueron realizados inyectando 20  $\mu\text{L}$  de muestra que es arrastrada mediante un flujo de 1 mL/min de  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  20/80 a través de una columna  $\text{C}_{18}$  (Bridge Waters). El color se ha analizado a  $\lambda=455\text{nm}$ , utilizando un Espectrofotómetro UV/Vis (Jenway 6305 Uvikon).

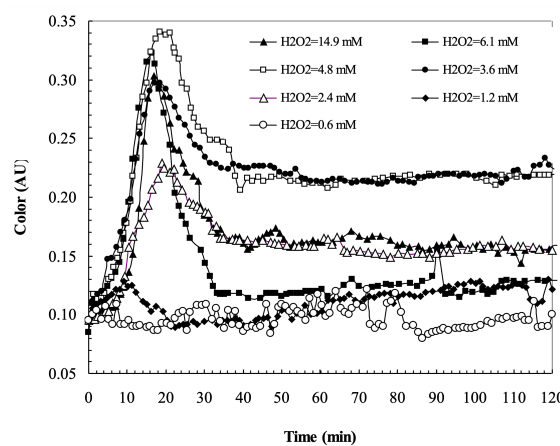
La turbidez se ha medido utilizando un turbidímetro nefelométrico 2100Q (2100Q-Hach).

## **Resultados y discusión**

### **Efecto de la dosificación de oxidante**

En la Figura 1 se muestran las cinéticas del color que adquiere el agua al llevar a cabo la oxidación de paracetamol empleando diferentes dosificaciones de peróxido de hidrógeno.

El estudio se ha realizado ensayando concentraciones de oxidante dentro de un rango de operación entre 0.6-15.0 mol para oxidar 100.0 mg de paracetamol.



**Fig. 1** Cinéticas de color analizadas durante la oxidación de paracetamol empleando la tecnología Foto-Fenton. Condiciones experimentales:  $P_{a_0}$ =100.0 mg/L; Fe=20.0 mg/L; pH=3.0; T=25.0°C.

La formación de color que adquieren las muestras de paracetamol durante el tratamiento de oxidación, muestran la evolución de un intermedio de reacción. El agua adquiere color durante los primeros minutos de reacción hasta alcanzar un valor máximo en torno a los 20 min. Este hecho indicaría, que el oxidante determina el grado de oxidación alcanzado con el tratamiento, pero no ejercería un efecto catalítico.

El valor máximo de color que se genera en el agua, no aumenta de forma lineal con la dosis de oxidante, lo que indicaría la existencia de reacciones que conducen a la formación de los intermedios que generan color. La máxima inducción de color en el agua se produce cuando reaccionan 4.8 mol de peróxido de hidrógeno con 0.66 mol de paracetamol.

Esta dosis, no estaría indicando la relación estequiométrica de una única reacción, sino que sería la dosis total de oxidante consumida a través de las diferentes vías de degradación que conducen a la formación de intermedios coloreados. Finalmente, el color se va degradando hasta alcanzar el estado estacionario, donde perdura un residuo refractario que es función de la dosis de oxidante.

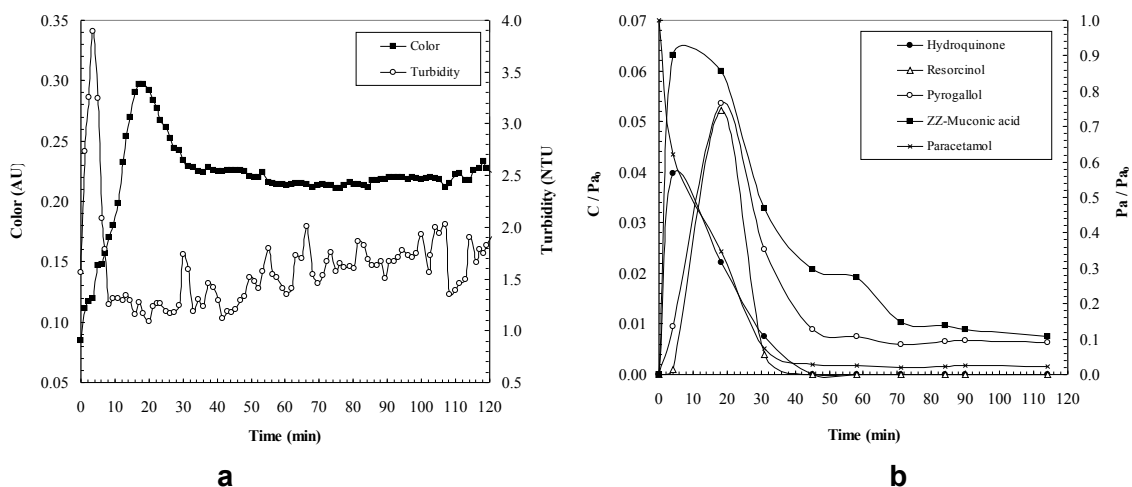
### Condiciones que inducen la formación de color

En la Figura 2a se han representado las cinéticas de color y de turbidez analizadas durante la degradación de paracetamol cuando se lleva a cabo con la dosis de oxidante que conduce a la máxima formación de intermedios coloreados. En la Figura 2b se muestra el análisis de los intermedios que contienen.

La turbidez se forma durante los primeros 10 min de la reacción, y se manifiesta en su máxima intensidad cuando el agua contiene hidroquinona y ácido mucónico. La formación de color se produce con posterioridad, durante los primeros 20 min de reacción, manifestándose en su máxima intensidad cuando el agua contiene ácido mucónico, pirogallol, resorcinol y hidroquinona. Finalmente, el color disminuye, quedando un residuo refractario que estaría constituido por ácido mucónico y pirogallol.

El pirogallol consiste en una molécula que contiene 3 grupos hidroxilo sustituidos en un núcleo de benceno, por lo que se trata de una molécula muy reactiva, capaz de reaccionar con el oxígeno a través de reacciones en las que participan los radicales hidroxilo.

Este tipo de reacciones radicalarias que implican anillos aromáticos activados a menudo conducen a productos coloreados que no son fáciles de caracterizar. El ácido mucónico posee una estructura molecular que le permitiría reaccionar con otras especies presentes en el sistema, dando lugar a complejos.



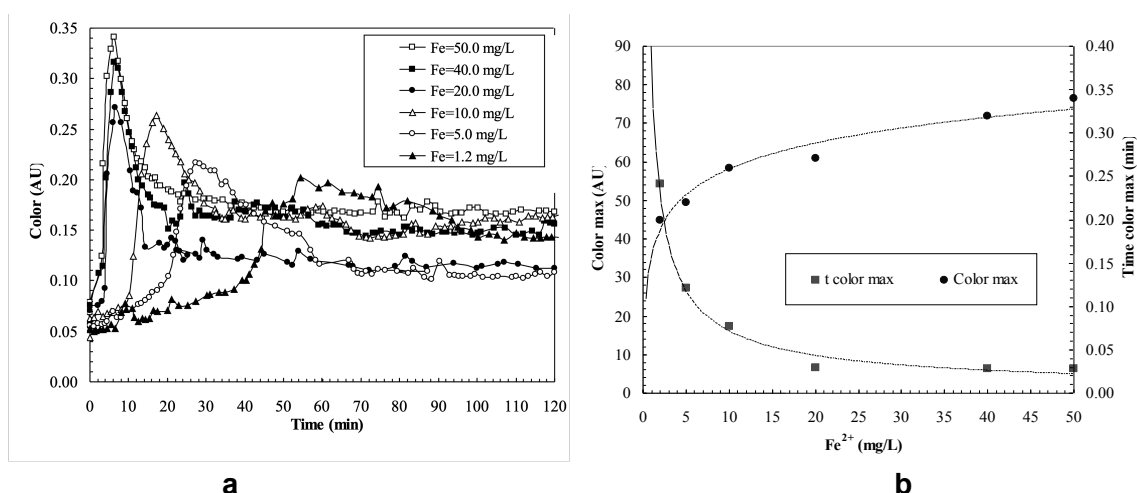
**Fig. 2 a** Cinéticas de color y turbidez; **b** Productos de degradación del paracetamol analizados al llevar a cabo el tratamiento Foto-Fenton dosificando 3.6 mM de  $H_2O_2$ . Condiciones experimentales:  $Pa_0=100.0$  mg/L;  $H_2O_2=3.6$  mM;  $Fe=20.0$  mg/L;  $pH=3.0$ ;  $T=25.0^\circ C$ .

### Efecto de la dosificación de hierro

En la Figura 3 se muestran las cinéticas del color que adquieren las soluciones acuosas de paracetamol cuando son oxidadas con diferentes dosificaciones de ión ferroso.

El color aumenta con el tiempo según una cinética de segundo orden, hasta alcanzar un valor máximo que depende de la dosis de catalizador.

El tiempo de reacción en que se produce la máxima intensidad de color está determinado por la dosis de catalizador, lo que muestra el efecto catalítico que ejerce el hierro en el sistema.



**Fig. 3 a** Efecto de la dosificación de ión ferroso en la inducción de color en las muestras de paracetamol oxidadas; **b** Valores máximos de color analizados. Condiciones experimentales:  $Pa_0=100.0$  mg/L;  $H_2O_2=15.0$  mM;  $pH=3.0$ ;  $T=25.0^\circ C$ .

## Conclusiones

Este trabajo analiza el efecto de la dosificación de oxidante y catalizador, y de la temperatura empleados para oxidar paracetamol mediante sistema Foto-Fenton que emplea una lámpara de media presión (UV=150W).

El oxidante determina el grado de oxidación alcanzado. La máxima inducción de color en el agua se produce cuando reaccionan 4.8 mol de peróxido de hidrógeno con 0.66 mol de paracetamol.

Las aguas coloreadas estarían constituidas por una mezcla de intermedios tipo pirogallol, ácido mucónico, benzoquinona, y resorcinol.

Finalmente, el color disminuye, quedando un residuo refractario que estaría constituido por ácido mucónico y pirogallol. La intensidad del color aumenta de forma potencial con la dosis de hierro según un orden 0.16.

El catalizador añadido en forma de ión ferroso, se oxida en presencia de la luz UV hasta hidróxido férrico, que sería la especie de hierro que produce color.

El tiempo en que se el agua adquiere la máxima coloración disminuye de forma potencial con la dosis de ión ferroso de orden 0.72.

## Referencias

- Diniz MS, Mauricio R, Petrovic M, López de Alda M J, Amaral L, Peres I, Barceló D, Santana F (2010). Assessing the estrogenic potency in a Portuguese wastewater treatment plant using an integrated approach. *J Environ Sci* 22:1613-1622.
- Efraim A. Serna-Galvis, J. Silva-Agredo, A. L. Giraldo, O. A. Flórez-Acosta, R. A. Torres-Palma, 2016. Comparative study of the effect of pharmaceutical additives on the elimination of antibiotic activity during the treatment of oxacillin in water by the photo-Fenton, TiO<sub>2</sub>-photocatalysis and electrochemical processes, *Sci. Tot. Environ.* 541:1431–1438.
- Murray K E, Thomas S M, Bodour A A (2010) Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environ Pollut* 158(12):3462-3471.
- Petrovic M, López de Alda M J, Díaz-Cruz S, Postigo C, Radjenovic J, Gros M, Barceló D (2009). Fate and removal of pharmaceuticals and illicit drugs in conventional and membrane bioreactor wastewater treatment plants an by riverbank filtration. *Philos T R Soc A* 367:3979-4003. doi:10.1098/rsta.2009.0105
- Prasse C, Stalter D, Schulte-Oehlmann U, Oehlmann J, Ternes T A (2014) Spoilt for choice: a critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologies. *Water Research* 87:237-270.
- Santos A, Rodríguez S, Pardo F, Romero A (2016) Use of Fenton reagent combined with humic acids for the removal of PFOA from contaminated water. *Sci Total Environ* 563(564):657–663.
- Trovo AG, Melo SAS, Nogueira RFP (2008) Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process - Application to sewage treatment plant effluent. *J Photoch Photobio A-Chem* 198(2-3):215-220.
- Villota N, Lomas J M, Camarero L M (2016) Study of the paracetamol degradation pathway that generates color and turbidity in oxidized wastewaters by photo-Fenton technology. *J Photoch Photobio A* 329:13-119.