

## DEGRADACIÓN DE PARACETAMOL PRESENTE EN BAJAS CONCENTRACIONES A TRAVÉS DEL PROCESO FOTO-FENTON

**Murguía, José**

*Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC (UNL-CONICET)*

Directora: Schenone, Agustina

Codirectora: Giménez, Bárbara

Área: Ingeniería

Palabras claves: foto-Fenton, Paracetamol, SPE

### INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes (CE) comprenden una amplia gama de compuestos químicos que, actualmente, no están incluidos en el monitoreo de programas de tratamiento de aguas. Generalmente, estos compuestos son tóxicos e impactan de manera negativa en el ambiente. Uno de ellos es el Paracetamol (PCT), que es una de las drogas más usadas en todo el mundo, lo cual hace que una carga relevante de PCT ingrese a las plantas de tratamiento de aguas residuales.

Entre los procesos y tecnologías disponibles en la actualidad para eliminar los CE presentes en el agua, se encuentran los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs). Los mismos generan especies altamente oxidantes que actúan sobre compuestos orgánicos no biodegradables en solución acuosa y los convierten en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y sales inorgánicas. Particularmente, el proceso foto-Fenton es un PAO que combina el reactivo Fenton (adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a sales de Fe) y radiación UV-Vis artificial o proveniente de la luz solar.

Por lo tanto, se decidió seleccionar al PCT como contaminante modelo, para evaluar su degradación a través del proceso foto-Fenton en medio acuoso, en condiciones de pH naturales, y utilizando como fuente de hierro al complejo Ferrioxalato. Los CE, como el PCT, se encuentran en aguas superficiales o aguas naturales en bajas concentraciones (en el orden de los  $\mu\text{g/L}$ ). Por ello, resulta interesante evaluar la degradación de PCT presente en bajas concentraciones a través del proceso foto-Fenton. Debido a esto, es necesario preconcentrar la muestra que se va a introducir en los equipos de análisis. La extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés) es una técnica capaz de extraer muchas sustancias difíciles de concentrar de otra manera. Además, tiene la ventaja de purificar la muestra, generando una matriz con menor cantidad de interferentes.

Título del proyecto: Aplicación de Técnicas Analíticas Avanzadas para la Degradación de Contaminantes del Agua Mediante la Reacción Foto-Fenton  
Instrumento: CAI+D  
Año convocatoria: 2016  
Organismo financiador: UNL  
Directora: Schenone, Agustina

## OBJETIVOS

- Puesta a punto de una técnica de preconcentración de Paracetamol utilizando cartuchos comerciales.
- Estudio del sistema foto-Fenton homogéneo para la degradación de Paracetamol a baja concentración, empleando un simulador solar como fuente de radiación en un reactor escala laboratorio.
- Medición de los compuestos involucrados en la reacción mediante técnicas avanzadas de análisis.

## METODOLOGÍA

**Extracción en fase sólida (SPE):** se utilizaron Cartuchos Strata C18-U 500 mg/3 mL (Phenomenex) y un colector de vacío para cartuchos SPE de 12 posiciones (Phenomenex). Se realizaron diferentes ensayos, a fin de obtener un protocolo para lograr la mayor recuperación de PCT, y así poder concentrar las muestras antes de cuantificar el contaminante por cromatografía (HPLC-UV/Vis). En estos ensayos, el volumen inicial de muestra fue 15 mL y se evaluaron distintos solventes de lavado ( $H_2O$  o MeOH: $H_2O$ ), solventes de elución (MeOH:ACN, MeOH o ACN), volúmenes de lavado (3 o 6 mL), volúmenes de elución (3 o 6 mL) y compuestos para detener la reacción de degradación (metanol, acetonitrilo o sulfito de sodio). Se analizó la efectividad en cada caso, en función del porcentaje de recuperación del PCT.

### Evaluación del efecto matriz en SPE:

Ensayo 1: se realizaron pruebas para evaluar si los reactivos utilizados en la reacción de degradación del PCT ejercen algún efecto sobre la técnica de SPE. La matriz evaluada está compuesta por Peróxido de Hidrógeno, Hierro y Oxalato. Se utilizó una concentración conocida de cada uno de estos compuestos, así como también, una concentración conocida de PCT. Luego de aplicar la técnica de SPE, las muestras fueron medidas por HPLC. Las pruebas realizadas fueron las siguientes:

Prueba A: la matriz y el PCT fueron sometidos al proceso de SPE y luego a la medición por HPLC.

Prueba B: solamente la matriz fue sometida al proceso de SPE, y luego se agregó el PCT previo a la medición por HPLC.

Prueba C: el PCT diluido en el solvente de elución de SPE fue medido por HPLC.

A partir de las concentraciones de PCT obtenidas, se calculó un porcentaje de recuperación de PCT a partir de las pruebas A y B, y también se calculó un porcentaje del efecto matriz a partir de las pruebas B y C.

**Ensayo 2:** se realizaron pruebas para evaluar el efecto matriz del eluyente ACN:MeOH, utilizado en el proceso de SPE, sobre la cuantificación del PCT por HPLC. Esto se hizo, ya que el eluyente para el HPLC (MeOH:H<sub>2</sub>O) es diferente al eluyente utilizado en SPE. Para este fin, se construyeron dos curvas de calibrado del PCT, donde, en una de ellas, el analito PCT está disuelto en ACN:MeOH (50:50); mientras que en la otra curva, el PCT está disuelto en agua. Las muestras fueron medidas por HPLC. Luego, se compararon los valores de las pendientes de ambas curvas de calibrado realizadas.

**Degradación de PCT en baja concentración en un reactor a escala laboratorio:** se utilizó un reactor de placa plana con reciclo externo que presenta las características descritas en Conte y col. (2016). Durante el transcurso de la reacción se tomaron muestras a distintos intervalos de tiempo (tiempo total 90 minutos). Las mismas se utilizaron para medir la concentración de las distintas especies presentes en el medio. Se realizaron tres ensayos, en los cuales, las condiciones iniciales de los reactivos fueron las mismas (concentración de Oxalato 14.95 mg/L, Hierro 1 mg/L, Peróxido de Hidrógeno 2.36 mg/L, PCT 0.5 mg/L, temperatura 25 °C y pH 5.5), pero los valores de radiación se variaron: sin radiación, baja radiación (31.6 W/m<sup>2</sup>) y alta radiación (57.5 W/m<sup>2</sup>).

## RESULTADOS/CONCLUSIONES

**Extracción en fase sólida:** los mejores resultados obtenidos, en cuanto al porcentaje de recuperación de PCT, se observaron para volúmenes de 3 mL de elución y 3 mL de lavado. El solvente seleccionado para elución fue MeOH/ACN (50:50), y en el caso del paso de lavado fue el agua, ya que resultaron en elevadas recuperaciones de PCT en la elución. Los mejores resultados en cuanto al porcentaje de recuperación de PCT se observaron para el agregado de sulfito de sodio como compuesto utilizado para detener la reacción Fenton.

### Efecto matriz:

**Ensayo 1:** el porcentaje de recuperación de PCT calculado a partir de las pruebas A y B dio un valor de 97.2%, y el porcentaje del efecto matriz calculado a partir de las pruebas B y C fue de 2.9%. A partir de los valores obtenidos, se descarta la presencia de efecto matriz en el proceso de SPE debido al Peróxido de Hidrógeno, Hierro y Oxalato.

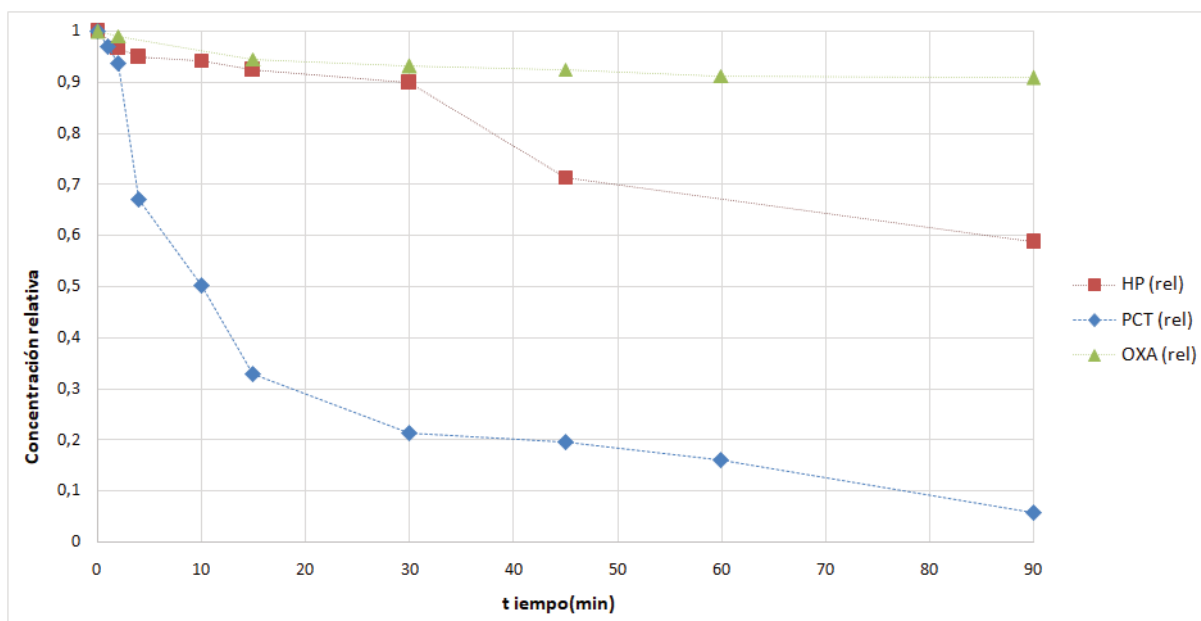
**Ensayo 2:** la curva de calibrado para el PCT diluido en ACN:MeOH 50:50 dio un valor de pendiente de 116267.76, y en el caso de la curva de calibrado para el PCT diluido en agua fue de 114378.33. De esta manera, debido a la similitud en ambos valores, se descarta el efecto matriz del eluyente ACN:MeOH, utilizado en el proceso de SPE, sobre la cuantificación del PCT por HPLC.

**Degradación de PCT en baja concentración en un reactor a escala laboratorio:** cada alícuota (15 mL) tomada a distintos tiempos de reacción fue sometida al proceso de SPE optimizado, y luego se midió la concentración de PCT en el eluido por HPLC-UV. Se calcularon los porcentajes de conversión de PCT y el consumo de Peróxido de Hidrógeno para los tres ensayos, y se incluyó la gráfica de Concentración Relativa en función del tiempo para el PCT, Oxalato y Peróxido de Hidrógeno para el experimento con alta radiación.

Los valores de conversión de PCT a los 90 minutos de reacción para cada ensayo fueron 26.58%, 71.01% y 94.36% para las condiciones sin radiación, baja y alta radiación, respectivamente. De esta manera, se observó un mayor porcentaje de conversión de PCT en los ensayos con radiación, lo cual evidencia la importancia de la utilización de una fuente de radiación en el proceso foto-Fenton homogéneo. Este efecto es más notorio en el caso de alta radiación.

Los valores de consumo de Peróxido de Hidrógeno a los 90 minutos de reacción para cada ensayo fueron  $3.83 \frac{mg H_2O_2}{mg PCT}$ ,  $2.13 \frac{mg H_2O_2}{mg PCT}$  y  $3.40 \frac{mg H_2O_2}{mg PCT}$  para las condiciones sin radiación, baja y alta radiación, respectivamente. De esta manera, se observó que al incluir radiación en el sistema, el consumo de Peróxido de Hidrógeno disminuye. Además, se debe tener en cuenta que solo con alta radiación se degrada casi en su totalidad al contaminante a los 90 minutos de reacción.

En la **Figura 1** se puede observar una disminución en la concentración de PCT a medida que transcurre la reacción lo cual se corresponde con la degradación del mismo por el proceso foto-Fenton. También, se observa una disminución en la concentración de Peróxido de Hidrógeno, lo cual se corresponde con la formación de especies altamente oxidantes a partir de este compuesto. Por último, la figura muestra una baja conversión de Oxalato, lo cual es algo deseable para mantener al Hierro en solución.



**Fig.1.** Concentración relativa en función del tiempo para el PCT (rombos), Oxalato (triángulos) y Peróxido de Hidrógeno (cuadrados) en el ensayo a alta radiación

### BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

**Conte, L. O., Schenone, A. V., Alfano, O. M.** 2016. Photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4 D in aqueous medium at pH conditions close to neutrality. Journal of Environmental Management, 170, 60-69.